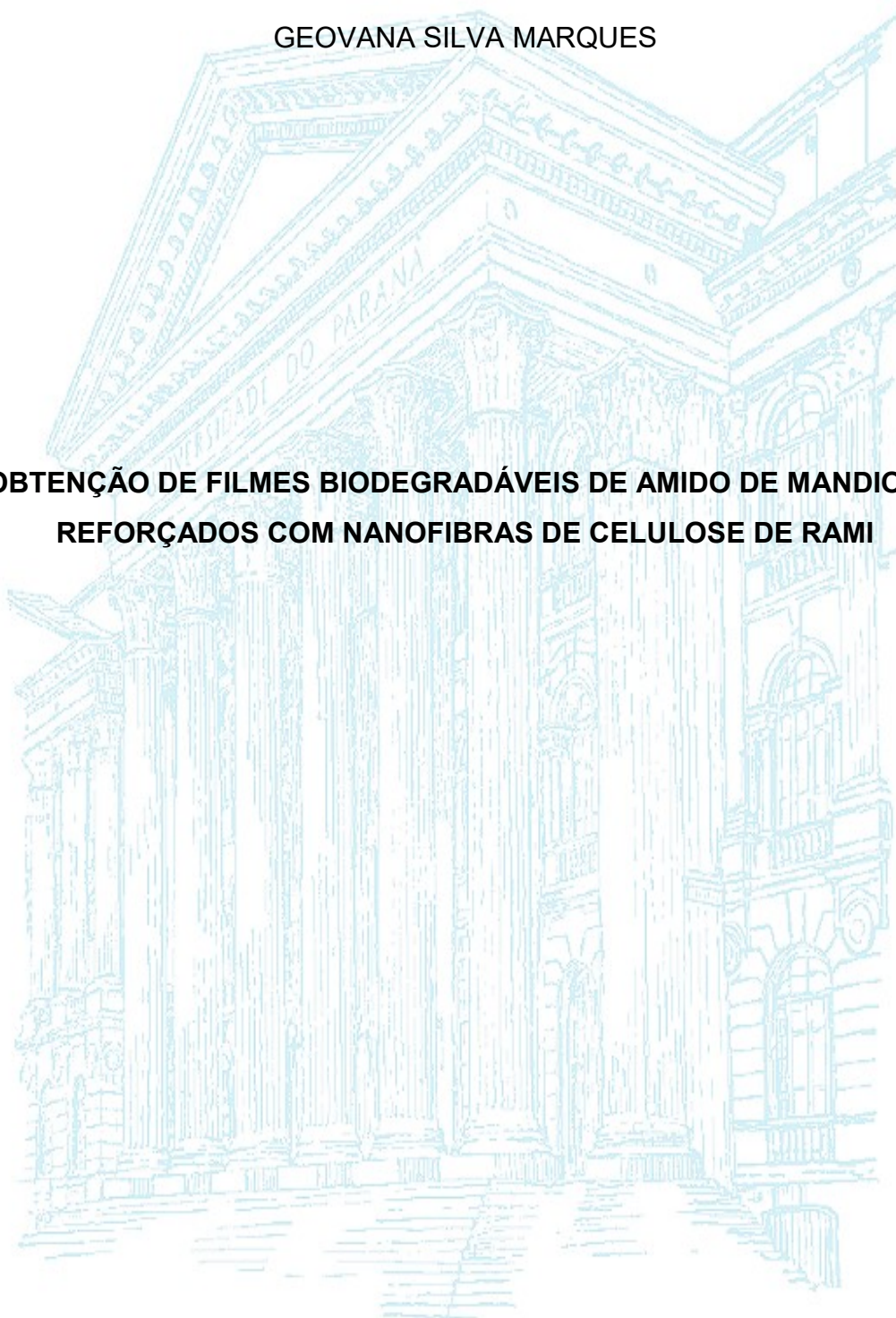


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GEOVANA SILVA MARQUES

**OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA  
REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE CELULOSE DE RAMI**



CURITIBA

2018

GEOVANA SILVA MARQUES

**OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA  
REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE CELULOSE DE RAMI**

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química,  
no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.  
Orientadora: Profa. Dra. Regina Maria Matos Jorge

CURITIBA

2018

---

M357o

Marques, Geovana Silva

Obtenção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca reforçados com nanofibras de celulose de rami / Geovana Silva Marques. – Curitiba, 2018.

100 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

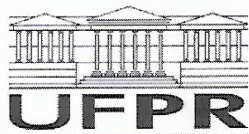
Orientadora: Regina Maria Matos Jorge.

1. Nanocompósitos. 2. Biopolímeros. 3. Propriedades mecânicas. 4. Propriedades de barreira.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Título.

CDD: 546

---

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **GEOVANA SILVA MARQUES** intitulada: **OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE CELULOSE DE RAMI**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 09 de Março de 2018.

REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ARION ZANDONÁ FILHO

Avaliador Externo (UFPR)

DANIELLE CARPINE

Avaliador Externo (UFPR)

AGNES DE PAULA SCHEER

Avaliador Externo (UFPR)

*Dedico este trabalho aos meus pais, Sirlei e Ricardo, ao meu esposo, Lucas, e a toda minha família, com muito amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade, à Fundação Araucária pelo apoio financeiro e à Universidade Federal do Paraná por tornar este estudo possível.

À minha orientadora, professora Dra. Regina Maria Matos Jorge, pela oportunidade, compreensão e amizade e, junto ao professor Dr. Luiz Mário de Matos Jorge, pela confiança no projeto desenvolvido.

Ao doutorando Nelson Marinho pela parceria neste trabalho, disposição e generosidade em produzir e fornecer as nanofibras utilizadas neste estudo.

Aos laboratórios LATOS, LABTECAL, FTIR do Departamento de Química e Laboratório de Polpa e Papel da Engenharia Florestal. À Central Analítica e ao Centro de Microscopia Eletrônica. Em especial, aos técnicos, Wanderlei do Amaral, Andreia Biagioni e Sheila, sempre muito dispostos a ajudar.

Aos membros de banca, pelo tempo despendido e pelas valiosas contribuições à pesquisa. Em especial à Danielle Carpiné, que acompanhou grande parte do desenvolvimento deste projeto.

Aos alunos do nosso grupo de pesquisa: Chacon, Cristiane, Fernanda, Guilherme, Ithiara, Lucas, Maíra, Rayssa, Thaisa e Viviani. Vocês fizeram esse período mais leve! Obrigada pela ajuda em tudo, por tantos bons momentos compartilhados, por serem como são. Em vocês encontrei grandes amigos!

Agradeço a Deus por me capacitar, sustentar e se fazer presente em todos os dias de minha vida. Dele e por Ele são todas as coisas!

Ao meu esposo Lucas, companheiro e amigo, pelo incentivo de sempre, pela generosidade, amor e compreensão. À minha mãe, Sirlei, por ser meu porto seguro, minha força e por seu amor incondicional. Ao meu pai Ricardo, por acreditar tanto em mim, por tudo que já me ensinou e por me incentivar a ser o melhor que posso ser. A toda minha família, pelo apoio, incentivo, amor e cuidado que sempre tem por mim. Sou muito abençoada! Às minhas amigas de longa data, Angélica, Danielly e Beth, por se fazerem presentes mesmo distantes. Amo todos vocês!

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

*“Neste mundo não podemos fazer grandes coisas, apenas pequenas coisas com grande amor.”*

*Madre Teresa de Calcutá*

## RESUMO

Filmes biodegradáveis, produzidos a partir de biopolímeros, tem recebido grande interesse como alternativa às embalagens plásticas convencionais, devido, especialmente, a seu apelo ambiental. Neste estudo, avaliou-se a utilização de nanofibras de celulose de rami, espécie vegetal com características importantes de reforço, na produção de filmes biodegradáveis constituídos por amido de mandioca e glicerol. Esses filmes foram desenvolvidos empregando-se a técnica *casting* e um planejamento experimental Composto Central Rotacionado. Os filmes produzidos foram caracterizados quanto à espessura, alongação, resistência à tração, opacidade, cor, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade. A fim de se avaliar o efeito da concentração dos componentes da matriz sobre essas propriedades, um modelo matemático foi ajustado aos dados experimentais e gráficos de superfície de resposta foram gerados. A influência da adição de nanofibras de rami sobre a cinética de sorção dos filmes também foi investigada, bem como seus efeitos na morfologia, interações químicas e comportamento térmico. A concentração de nanofibras de rami, em especial, apresentou efeito positivo nas propriedades mecânicas e de barreira, pois aumentou a resistência à tração em até 207,9%, e diminuiu a permeabilidade ao vapor de água e a solubilidade dos filmes em até 52,9% e 72,9%, respectivamente, em relação aos filmes sem reforço. Os modelos matemáticos para cada resposta estudada foram obtidos com ajuste confiável e satisfatório e valores de  $R^2$  entre 0,806 e 0,926, à exceção do modelo ajustado para diferença de cor, que não apresentou efeitos preditivos. A incorporação de nanofibras de celulose de rami alterou a cinética de sorção de água dos filmes, provocando uma redução em sua velocidade e capacidade de absorção. Quanto à microestrutura, a adição de nanofibras tornou as superfícies mais rugosas e as seções transversais mais heterogêneas, porém não foram observadas descontinuidades. A interação química entre os componentes dos filmes também foi alterada pela presença das nanofibras e identificada pela redução das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido. Além disso, as nanofibras de celulose de rami alteraram a estabilidade térmica dos filmes e diminuíram a perda de massa ao final do evento de degradação. Os resultados apresentados neste estudo confirmam a obtenção de filmes biodegradáveis com propriedades mecânicas e de barreira melhoradas e com potencial para serem utilizados como embalagens ambientalmente amigáveis, reiterando o uso de nanofibras de celulose extraídas de rami como reforço aos filmes à base de amido.

Palavras-chave: Embalagens. Nanocompósitos. Biopolímeros. Propriedades mecânicas. Propriedades de barreira.



## ABSTRACT

Biodegradable films produced from biopolymers have been receiving increasing interest as alternative for conventional plastics packages, especially for their environmental appeal. In this study, the use of cellulose nanofibers from ramie, a plant with important reinforcement characteristics, was investigated in the production of biodegradable films composed of cassava starch and glycerol. These films were prepared by casting method and applying a Central Composite Rotatable Design. The produced films were characterized by thickness, elongation at break, tensile strength, opacity, color, water vapor permeability and solubility. In order to evaluate the effect of each component of the matrix on these properties, experimental data were fitted to a mathematical model and surface plots were generated. The influence of nanofibers addition on the films sorption kinetics was also investigated, as well as its effects on microstructure, chemical interactions and thermal behavior. The concentration of nanofibers, especially, presented a positive effect on the mechanical and barrier properties, as it increased the tensile strength by 207.9%, and decreased the water vapor permeability and the solubility of the films by 52.9% and 72.9%, respectively, when compared to a film without reinforcement. The mathematical models for each studied response were obtained with a reliable and satisfactory fit, and  $R^2$  values between 0.806 and 0.926, except for the model fitted to color, which did not have predictive effects. The incorporation of cellulose nanofibers changed the water sorption kinetics of the films, leading to a decrease in their velocity and absorption capacity. Regarding the films microstructure, the addition of nanofibers lead to rougher surfaces and more heterogeneous cross sections, however discontinuities were not observed. The chemical interaction between the components of the films was also changed by the presence of the nanofibers and identified by the reduction of hydrogen bonds between starch molecules. In addition, the cellulose nanofibers changed the thermal stability of the films and decreased the mass loss at the end of the degradation event. The results presented in this study confirm the obtainment of biodegradable films with improved mechanical and barrier properties and potential to be used as environmentally friendly packaging, reiterating the use of nanofibers extracted from ramie as a reinforcement agent to starch-based films.

**Keywords:** Packaging. Nanocomposites. Biopolymers. Mechanical properties. Barrier properties.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - A) ESTRUTURA DA AMIOLOSE. B) ESTRUTURA DA AMILOPECTINA. .....	27
FIGURA 2 - PLANTA DE RAMI E ASPECTOS DAS FOLHAS, CAULE E FLORES	39
FIGURA 3 - ESTRUTURA DA CELULOSE COM DESTAQUE PARA A UNIDADE REPETITIVA (CELOBIOSE).....	40
FIGURA 4 - FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE PELA HIDRÓLISE SELETIVA DAS REGIÕES AMORFAS E IMAGEM DE DIFERENÇA DE CONTRASTE DE FASE DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	41
FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DOS FILMES .....	46
FIGURA 6 - TEXTURÔMETRO E CORPO DE PROVA UTILIZADOS NAS ANÁLISES .....	49
FIGURA 7 - SISTEMA ADAPTADO PARA ANÁLISE DA CINÉTICA DE SORÇÃO DOS FILMES EM DIFERENTES UNIDADES RELATIVAS .....	52
FIGURA 8 - IMAGENS DE ALGUNS DOS FILMES PRODUZIDOS .....	56
FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A ESPESSURA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS COM EFEITO SIGNIFICATIVO: AMIDO DE MANDIOCA E GLICEROL .....	61
FIGURA 10 - ESPESSURA DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS .....	62
FIGURA 11 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA ELONGAÇÃO DOS FILMES EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (A), AMIDO E NANOFIBRAS (B) E GLICEROL E NANOFIBRAS (C).....	63
FIGURA 12 - ELONGAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS .....	64
FIGURA 13 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), GLICEROL E NANOFIBRAS (c) .....	66

FIGURA 14 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE FILMES DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS .....	67
FIGURA 15 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA OPACIDADE EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), NANOFIBRAS E GLICEROL (c) .....	69
FIGURA 16 - ÍNDICES DE OPACIDADE DE FILMES COM A MESMA QUANTIDADE DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS.....	70
FIGURA 17 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), NANOFIBRAS E GLICEROL (c) .....	73
FIGURA 18 - VALORES DE PVA DE FILMES COM A MESMA QUANTIDADE DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS.....	74
FIGURA 19 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), GLICEROL E NANOFIBRAS (c) .....	76
FIGURA 20 - SOLUBILIDADE DE FILMES DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS ..	77
FIGURA 21 - CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA (58% U.R.) DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS.....	78
FIGURA 22 - CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA (75% U.R.) DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS.....	79
FIGURA 23 - CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA (90% U.R.) DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS.....	79
FIGURA 24 - MEV DAS SUPERFÍCIES (S; 1000x) E DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (CS; 500x) DO FILME CONTROLE (CO; 4,5 g AMIDO, 1,5	

g GLICEROL) E DOS FILMES REFORÇADOS COM 0,1 g NANOFIBRAS (F13); 0,3 g NANOFIBRAS (F15) E 0,5 g NANOFIBRAS (F14) .....	83
FIGURA 25 - ESPECTROS FTIR DO FILME CONTROLE (CO) E FILMES REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS (F13 = 0,1 g; F15 = 0,3 g; F14 = 0,5 g).....	85
FIGURA 26 - CURVAS DE TGA DO FILME CONTROLE (CO; 4,5 g AMIDO, 1,5 g GLICEROL) E FILMES REFORÇADOS COM 0,1 g NANOFIBRAS (F13); 0,3 g NANOFIBRAS (F15) E 0,5 g NANOFIBRAS (F14).....	86
FIGURA 27 - CURVAS DTG DO FILME CONTROLE (CO; 4,5 g AMIDO, 1,5 g GLICEROL) E FILMES REFORÇADOS COM 0,1 g NANOFIBRAS (F13); 0,3 g NANOFIBRAS (F15) E 0,5 g NANOFIBRAS (F14).....	87

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DIFERENTES MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO .....	25
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS .....	38
TABELA 3 - FILMES BIODEGRADÁVEIS COMPOSTOS POR AMIDO REFORÇADOS COM DIFERENTES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE .....	44
TABELA 4 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL CODIFICADO COMPLETO.....	47
TABELA 5 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E SEUS NÍVEIS REAIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO DCCR .....	47
TABELA 6 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DOS MODELOS PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA E ANÁLISE DE VARIÂNCIA.....	57
TABELA 7 - RESPOSTAS DAS VARIÁVEIS DEPENDENTES PARA FILME CONTROLE E FILMES PREPARADOS COM DIFERENTES TEORES DE AMIDO, GLICEROL E NANOFIBRAS DE RAMI DE ACORDO COM PLANEJAMENTO DCCR .....	59
TABELA 8 - PARÂMETROS DE COR E DIFERENÇA DE COR DE FILMES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS .....	71
TABELA 9 - VALORES DAS CONSTANTES ( $k_1$ E $k_2$ ) E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO ( $R^2$ ) PARA AS EQUAÇÕES DAS CURVAS DE SORÇÃO (MODELO DE PELEG) <sup>a</sup> DOS FILMES REFORÇADOS COM NANOFIBRAS EM DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS (U.R.).....	80
TABELA 10 - TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO E PERCENTUAL DE PERDA DE MASSA NO EVENTO .....	88

## LISTA DE SIGLAS

ANOVA	- análise de variância
ASTM	- <i>American Standard for Testing and Methods</i>
ATR	- acessório de refletância total atenuada
CS	- micrografia da seção transversal
DCCR	- delineamento composto central rotacionado
DSC	- calorimetria diferencial de varredura
DTG	- termogravimetria derivada
E	- elongação
FTIR	- espectroscopia de absorção no infravermelho transformada de Fourier
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
OP	- índice de opacidade
PVA	- permeabilidade ao vapor de água
RT	- resistência à tração
S	- micrografia da superfície
SOL	- solubilidade
TGA	- análise termogravimétrica
U.R.	- umidade relativa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	- área disponível para permeação
$A_t$	- área da seção transversal do filme
$CO$	- filme controle
$d_{rup}$	- distância de separação no momento da ruptura
$d_0$	- distância de separação inicial entre as garras
$F1, F2, \dots F17$	- formulações
$F_{CAL}$	- F calculado regressão
$F_{FA}$	- F calculado para falta de ajuste
$F_{TAB}$	- F tabelado para regressão
$F_{m\acute{a}x}$	- força máxima no momento de ruptura
$G$	- massa
$k_1$	- constante de taxa de Peleg
$k_2$	- constante de capacidade de Peleg
$M(t)$	- umidade em função do tempo
$M_0$	- umidade inicial
$p_{FA}$	- valor-p para falta de ajuste
$p_s$	- pressão de saturação do vapor de água
$\beta_0$	- termo constante
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$	- coeficientes dos efeitos lineares
$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$	- coeficientes dos efeitos quadráticos
$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$	- coeficientes de interação
$\varepsilon$	- espessura
$\Delta E^*$	- diferença total de cor
$T_{600}$	- transmitância a 600 nm
$T_{ONSET}$	- temperatura de início de degradação
$T_{PICO}$	- taxa máxima de degradação
$T_{OFFSET}$	- final do evento
$t$	- tempo
$L^*, a^*, b^*$	- parâmetros colorimétricos
$L_0, a_0, b_0$	- parâmetros colorimétricos da placa branca

$X_1$	- variável independente amido de mandioca
$X_2$	- variável independente glicerol
$X_3$	- variável independente nanofibras
$Y_i$	- funções das variáveis dependentes



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>22</b>
2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	22
2.2 FILMES À BASE DE AMIDO.....	24
2.2.1 Amido .....	26
2.2.2 Amido de mandioca.....	28
2.2.3 Gelatinização do amido .....	29
2.3 PLASTIFICANTES .....	30
2.4 PROCESSOS DE ELABORAÇÃO DOS FILMES .....	31
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	32
2.5.1 Propriedades mecânicas .....	32
2.5.1.1 <i>Elongação</i> .....	32
2.5.1.2 <i>Resistência à tração</i> .....	33
2.5.2 Propriedades ópticas.....	33
2.5.2.1 <i>Opacidade</i> .....	33
2.5.2.2 <i>Cor</i> .....	34
2.5.3 Propriedades de barreira.....	34
2.5.3.1 <i>Permeabilidade ao vapor de água</i> .....	34
2.5.3.2 <i>Transferência de massa em filmes</i> .....	35
2.5.3.3 <i>Solubilidade em água</i> .....	35
2.5.4 Morfologia.....	36
2.5.5 Propriedades térmicas.....	36
2.6 COMPÓSITOS .....	36
2.6.1 Fibras vegetais .....	37

2.6.1.1 Fibra do rami .....	38
2.6.1.2 Nanopartículas de celulose .....	40
2.7 FILMES NANOCOMPÓSITOS .....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
3.1 MATERIAIS .....	45
3.2 ELABORAÇÃO DOS FILMES .....	45
3.2.1 Planejamento Experimental.....	46
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	47
3.3.1 Avaliação subjetiva.....	48
3.3.2 Espessura dos filmes .....	48
3.3.3 Propriedades mecânicas .....	48
3.3.4 Opacidade .....	49
3.3.5 Cor.....	50
3.3.6 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	50
3.3.7 Solubilidade em água .....	51
3.3.8 Cinética de sorção de água.....	51
3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	53
3.3.10 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	53
3.3.11 Análise termogravimétrica (TGA) .....	54
3.4 AJUSTE DE MODELOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	54
<b>4 ANÁLISE DE RESULTADOS .....</b>	<b>56</b>
4.1 AVALIAÇÃO SUBJETIVA.....	56
4.2 AJUSTE DOS MODELOS E ANOVA .....	57
4.3 ESPESSURA .....	60
4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	62
4.5 OPACIDADE .....	68
4.6 COR .....	70
4.7 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA).....	71

4.8 SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....	74
4.9 CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA.....	77
4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	81
4.11 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	84
4.12 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	86
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os plásticos convencionais, oriundos do petróleo, possuem um importante papel para a sociedade. Eles, porém, não são renováveis e possuem reciclagem energeticamente onerosa e limitada, já que não podem ser reciclados inúmeras vezes. Além disso, levam, em média, mais de um século para serem degradados e representam grande parte dos resíduos que se acumulam na natureza, sendo cada vez mais associados a sérios problemas ambientais.

No Brasil, apenas uma pequena parcela do total de plásticos rígidos e filmes flexíveis produzidos é reciclada. A dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas, especialmente devido à variedade de resinas empregadas, tem impulsionado pesquisas no sentido de desenvolver materiais biodegradáveis que possam ser utilizados em embalagens.

Os filmes biodegradáveis são filmes preparados a partir de materiais que são degradados pela ação de microrganismos de ocorrência natural, como polissacarídeos, proteínas ou lipídios, podendo ser consumidos em meses ou até mesmo semanas, quando sob condições favoráveis de biodegradação. Eles agem como barreira a elementos externos, protegendo o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentando sua vida útil. Sendo assim, mostram-se como uma alternativa para substituir, pelo menos em parte, os plásticos convencionais, por serem amigáveis à preservação ambiental e possuírem grande potencial de aplicação nos setores alimentícios e agrícola.

Um material biodegradável bastante promissor para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis é o amido de mandioca (*Manihot esculenta*), devido ao seu baixo custo e abundância, especialmente no Paraná, que é um dos maiores produtores de mandioca do país. O amido nativo, que é granular, pode ser transformado em um material contínuo por adição de energia térmica ou mecânica juntamente com um plastificante, que age melhorando a flexibilidade do material obtido.

A produção e caracterização de filmes à base de amido de mandioca tem apresentado resultados positivos como embalagem para frutas e hortaliças variadas, favorecendo a conservação das características sensoriais e prolongando o período de armazenamento desses produtos. Entretanto, o

amido como única matéria-prima para a produção de filmes biodegradáveis apresenta algumas limitações relacionadas às propriedades mecânicas e de transferência de massa, incluindo alta afinidade com a água.

Nesse sentido, torna-se importante a busca por compostos, também biodegradáveis, que sirvam como reforço para a matriz polimérica, resultando em filmes que possuam propriedades melhoradas e adequadas para a aplicação como embalagens. As fibras vegetais de tamanho nanométrico apresentam-se como uma possibilidade, pois são domínios altamente cristalinos, com elevada área superficial, rigidez e força, que conferem características únicas de resistência aos materiais.

Dentre as fontes de fibras vegetais, o rami (*Boehmeria nivea*) se destaca, pois é uma planta que possui fibras longas, fortes, duráveis, com alto teor de celulose, grande resistência ao ataque de microrganismos e de baixo custo. Entretanto, ele ainda não foi estudado como reforço aos filmes à base de amido e, por suas características, pode se tornar uma matéria-prima importante. Além disso, sendo o Brasil um país que possui grande área cultivável e ampla biodiversidade, faz-se necessário realizar estudos que busquem a utilização dos recursos existentes e a identificação de espécies vegetais com propriedades promissoras, cujas culturas possam ser aproveitadas para novos fins tecnológicos, aumentando sua importância, estimulando o plantio e permitindo sua valorização frente à comunidade e à indústria.

Sendo assim, neste estudo buscou-se desenvolver filmes biodegradáveis com propriedades de resistência mecânica e de resistência à água melhoradas e com potencial para serem utilizados como embalagens, a partir da incorporação de nanofibras de celulose extraídas de rami ao amido de mandioca plastificado com glicerol, valorizando, de forma indireta, essas matérias-primas.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um filme biodegradável à base de amido de mandioca e nanofibras de celulose de rami e caracterizá-lo quanto às suas propriedades

mecânicas, ópticas, de transferência de massa, morfológicas, térmicas e de interação química.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter filmes biodegradáveis de acordo com as diferentes formulações propostas pelo planejamento experimental;
- Caracterizar os filmes biodegradáveis quanto à espessura, alongação, resistência à tração, opacidade, cor, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade;
- Ajustar modelos aos dados experimentais para avaliar o efeito da concentração dos constituintes da matriz sobre as propriedades mecânicas, ópticas, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e espessura;
- Avaliar o efeito da adição de nanofibras de celulose sobre a cinética de sorção dos filmes;
- Investigar o efeito da adição de nanofibras de celulose sobre a morfologia dos filmes, interação entre seus componentes e estabilidade térmica;

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 FILMES BIODegradáveis

Um dos primeiros filmes plásticos biodegradáveis utilizados foi o celofane: um polímero natural derivado da celulose, flexível, transparente e com boas propriedades mecânicas. Porém, com a introdução dos polímeros sintéticos na produção de embalagens em 1950, as vendas de celofane caíram consideravelmente. Na década de 1970, as pesquisas buscaram introduzir amido em matrizes poliméricas sintéticas, na proporção de 5 a 20%, e assim foram obtidos os plásticos biofragmentáveis, que ainda não eram totalmente biodegradáveis. A partir da década de 1990, o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por amido aumentou consideravelmente (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A ASTM (*American Standard for Testing and Methods*), órgão estadunidense de normatização, define como polímeros biodegradáveis aqueles cuja degradação resulta principalmente da ação de microorganismos de origem natural, como bactérias, fungos e algas, gerando dióxido de carbono, água e biomassa. Além disso, devem demonstrar uma taxa de biodegradação adequada, atingindo proporção satisfatória de conversão de matéria seca em dióxido de carbono em até 180 dias (ASTM D6400-12, 2012). O uso de filmes biodegradáveis contribui, então, na redução do uso de fontes não-renováveis e diminui a quantidade de lixo por meio da reciclagem biológica, na qual os produtos da biodegradação são utilizados para a fertilização dos solos e fotossíntese das plantas, produzindo novos biopolímeros. Além disso, a biodegradação de fontes renováveis recicla o gás carbônico para a atmosfera ao invés de aumentá-lo, como ocorre quando se utiliza polímeros sintéticos derivados do petróleo (VILLADIEGO et al., 2005).

Os filmes biodegradáveis podem ser formados por polissacarídeos, proteínas, lipídios ou pela combinação desses compostos. A presença e quantidade desses componentes na matriz do filme determinam as propriedades de barreira do material em relação à transferência de vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono e lipídios (DHALL, 2013). Filmes a base de polissacarídeos possuem alta permeabilidade ao vapor de água, porém são

eficientes barreiras contra a migração de óleos e gorduras. Filmes formados a partir de proteínas apresentam efetiva barreira aos gases, mas possuem alta permeabilidade ao vapor de água. Filmes desenvolvidos a partir de lipídios são uma excelente barreira contra a umidade, porém podem oxidar e alterar as características sensoriais. Sendo assim, esses componentes podem ser combinados de forma a melhorar as propriedades do filme resultante (DIAS, 2008).

Dentre as possíveis matrizes a partir de polissacarídeos para produção de filmes biodegradáveis, trabalhos tem sido realizados com éteres de celulose, como metilcelulose (KHAN et al., 2012; ESMAEILI; FAZEL, 2016) e hidroxipropil metilcelulose (FAHS et al., 2010; OSORIO et al., 2011), que consistem em polímeros obtidos pela substituição parcial de grupos hidroxilas na celulose e possuem propriedades adequadas para a formação de filmes. Outros trabalhos fizeram uso de quitosana (MARTINS; CERQUEIRA; VICENTE, 2011; SANTANA et al., 2013; FRÁGUAS et al., 2015), alginato (TURBIANI; KIECKBUSCH, 2011), goma xantana (MATTA JR. et al., 2011), carragena (RHIM; WANG, 2014; SONI et al., 2016) e amidos de diferentes fontes (SABERI et al., 2016a; BASIAK, LENART; DEBEAUFORT, 2017).

Já os estudos de filmes biodegradáveis à base de proteínas tem utilizado gelatina (FAKHOURI et al., 2014; MORENO et al., 2017), proteína de soro de leite (YOSHIDA; ANTUNES, 2009; ZINOVIADOU; KOUTSOUMANIS; BILIADERIS, 2009; OLIVEIRA et al., 2017), glúten de trigo (ANSORENA; ZUBELDÍA; MARCOVICH, 2016; THAMMAHIWES; RIYAJAN; KAEWTATIP, 2017) e caseína (WIHODO; MORARU, 2015).

Na indústria de alimentos, os filmes biodegradáveis tem tido muitas aplicações. Revestimentos à base de carragenina tem sido utilizados para evitar a desidratação superficial de carnes frescas e congeladas. Revestimentos à base de alginato de cálcio são aplicados a carcaças de cordeiro, a fim de preservar o sabor e as características sensoriais e reduzir a população microbiana, enquanto que em carne bovina são utilizados para a manutenção da cor desejada. Revestimentos à base de amido de mandioca tem sido aplicados como emulsão em morangos frescos e contribuído para a diminuição da perda de massa, retenção de cor e aumento da vida de prateleira (VILLADIEGO et al., 2005).



## 2.2 FILMES À BASE DE AMIDO

Entre os filmes biodegradáveis produzidos a partir de polissacarídeos, destacam-se aqueles à base de amido, por serem uma alternativa às resinas tradicionais economicamente mais viáveis e por terem como origem fontes renováveis amplamente disponíveis e de baixo custo (SOUZA, 2011). Além disso, possuem a habilidade de formar uma matriz contínua e de baixa permeabilidade ao oxigênio e produzem filmes transparentes, livres de odor, cor e sabor (JIMÉNEZ et al., 2012).

Entretanto, os filmes constituídos somente de amido são pouco flexíveis e quebradiços e apresentam dificuldades na adequação aos processos convencionais para a produção de embalagens, sendo necessária a introdução de aditivos às matrizes poliméricas. A limitação da rigidez pode ser resolvida por meio da adição de plastificantes, que melhoram as propriedades mecânicas dos filmes (ROCHA, 2009).

Dessa forma, muitos pesquisadores tem investigado diferentes maneiras de melhorar as propriedades dos filmes obtidos à base de amido. Alguns deles relatam alterações nas propriedades quando utilizam diferentes fontes de amido como, por exemplo, ervilha, batata, arroz, mandioca, milho e amidos modificados e diferentes plastificantes (TABELA 1). Outros autores tem avaliado a melhora das propriedades dos filmes de amido a partir da mistura com outros polímeros (MORAES, 2009).

TABELA 1 - DIFERENTES MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO

TIPO DE AMIDO	PLASTIFICANTE	CONDIÇÕES DE GELATINIZAÇÃO	CONDIÇÕES DE SECAGEM	REFERÊNCIA
Amido de mandioca	Frutose/uréia/trietilenoglicol	80°C, 20 min	45°C	Edhirej et al., 2017
Amido de tapioca	Glicerol	70°C, 30 min	25°C, 48 h, vácuo	Maran et al., 2013a
Amido de milho	Glicerol	85°C, 30 min	25°C, 48 h	Basiak; Lenart; Debeaufort, 2017
Amido de ervilha	Glicerol	90°C, 20 min	25°C, 24 h	Saberi et al., 2016b
Amido de banana	Glicerol	81°C, 30 min	54°C, 48% U.R.	Pelissari et al., 2013
Amido de batata	Glicerol	85°C, 30 min	25°C, 48 h	Basiak; Lenart; Debeaufort, 2017
Amido de quinoa	Glicerol	97°C, 30 min	Várias condições entre 30 e 50°C, 9 a 20 h	Araujo-Farro et al., 2010
Amido de arroz	Glicerol	80°C, 30 min	30°C, 18 h	Vargas et al., 2017
Amido de sagu	Glicerol/sorbitol/PEG 400	85°C, 30 min	40°C, 20 h	Abdorrezza; Cheng; Karim, 2011
Amido de mandioca de alta viscosidade	Não utilizou	85°C, 30 min	40°C, 24 h	Henrique; Cereda; Sarmento, 2008
Amido de trigo	Glicerol	Temperatura de ebulição, 30 min	25°C, 48 h	Basiak; Lenart; Debeaufort, 2017
Amido de pinhão	Glicerol	80°C, 30 min	25°C, 24 h, vácuo	Daudt et al., 2016
Amido de manga	Glicerol/sorbitol/PEG 400	90°C, 30 min	45°C	Nawab et al., 2016
Amido de palmeira	Glicerol/sorbitol	95°C, 15 min	40°C, 24 h	Sanyang et al., 2015

FONTE: O autor (2017)

### 2.2.1 Amido

O Brasil ocupa um papel de destaque na produção de amido, sendo um dos maiores produtores mundiais de mandioca e milho. Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais a partir do amido com maior valor agregado possui grande interesse tecnológico, social e acadêmico (MIRANDA; CARVALHO, 2011).

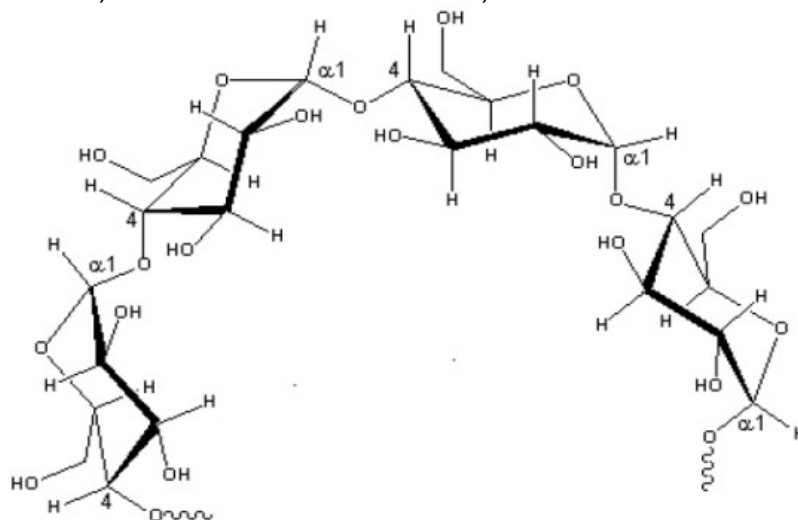
O amido é um polissacarídeo biodegradável, barato, renovável e abundantemente disponível, encontrado em raízes, tubérculos, frutos e sementes (HONG et al., 2016). Ele é também a mais importante fonte de carboidratos na alimentação humana e possui importantes aplicações industriais como agente gelificante, espessante, estabilizador de colóide e na retenção de água, entre outros (DENARDIN; SILVA, 2009). As principais fontes comerciais de amido são a mandioca, o milho, a batata, o arroz e o trigo (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Ele está presente na forma de grânulos parcialmente cristalinos ou semicristalinos que variam em tamanho, composição, funcionalidade e forma de acordo com a fonte botânica de onde é obtido, apresentando, assim, características funcionais e propriedades únicas (MALI et al., 2004). Seus dois componentes principais são a amilose e a amilopectina, que diferem em suas propriedades e funcionalidades.

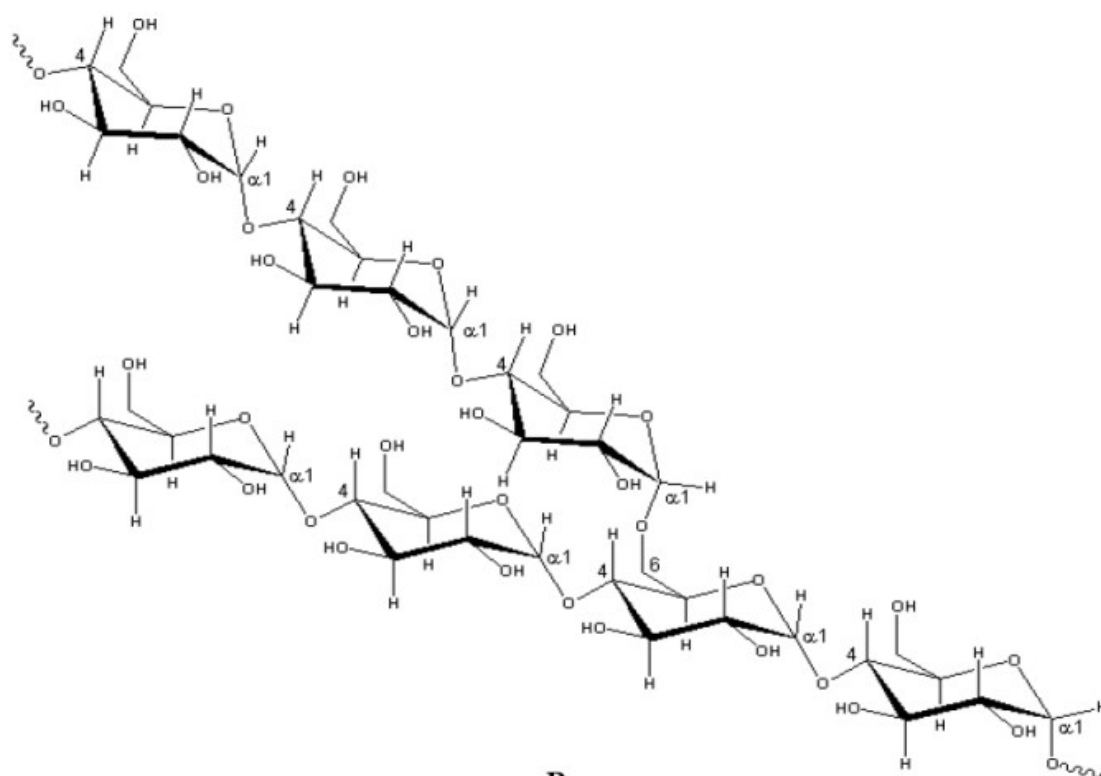
A amilose é uma cadeia linear formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e possui uma alta tendência a se retrogradar e produzir géis resistentes e filmes fortes (FIGURA 1-A). Dessa forma, altos teores de amilose são interessantes para a confecção de filmes biodegradáveis. Sua massa molecular é da ordem de 250 kDa e varia de acordo com a espécie vegetal e seu grau de maturação (DENARDIN; SILVA, 2009; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; ASHOGBON; AKINTAYO, 2014).

Já a amilopectina é uma estrutura ramificada formada por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,6 e, quando dispersa em água, é mais estável e produz filmes fracos (FIGURA 1-B). Sua massa molecular encontra-se entre 5 e  $5 \times 10^8$  Da (DENARDIN; SILVA, 2009; ASHOGBON; AKINTAYO, 2014).

FIGURA 1 - A) ESTRUTURA DA AMIOLOSE. B) ESTRUTURA DA AMILOPECTINA.



**A**



**B**

FONTE: DENARDIM; SILVA, 2009

A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio em grupamentos hidroxilas, que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos, enquanto que as

cadeias de amilose e as ramificações da amilopectina dão origem à região amorfa (SOUZA; ANDRADE, 2000).

### 2.2.2 Amido de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma planta pertencente à família das euforbiáceas e possui origem sul-americana, provavelmente brasileira; quando o Brasil foi conquistado, ela já era cultivada pelos índios nativos. De sua raiz são extraídos seus principais produtos, especialmente o amido (fécula, polvilho doce ou goma), que pode ser utilizado como fonte de energia na alimentação humana e matéria-prima para diversas indústrias. Ela possui ótima adaptabilidade ao território brasileiro, sendo cultivada em todos os estados, alta resistência a pragas e doenças e grande potencial de disseminação (CASTRO; MOREIRA, 2016).

O Brasil é o segundo maior produtor de mandioca do mundo, tendo produzido aproximadamente 23 milhões de toneladas em 2016, segundo dados do IBGE (2017). Dentre os estados brasileiros, o Pará é o maior produtor de mandioca, com safra estimada em 5 milhões de toneladas em 2017, seguido por Paraná e Bahia, com 2,76 e 1,75 milhões de toneladas, respectivamente. Juntos, esses estados representam quase metade da produção nacional.

Em relação ao amido de mandioca, o Paraná se destaca como o principal produtor dentre os estados brasileiros, respondendo por mais de 70% do total nacional. De acordo com a SEAB - Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (2017), com 40 unidades instaladas, o Estado abriga a maior parte das indústrias de fécula, o que equivale a 57% do parque nacional. A região de Paranavaí concentra a maior capacidade de processamento, seguida da região de Marechal Cândido Rondon e da região de Araruna. Juntas, essas regiões concentram 65% do total de toneladas produzidas por dia no país.

O amido de mandioca possui em sua composição cerca de 10 a 14,8% de umidade, 0,01 a 0,49% de fibras, 0,1 a 1,54% de lipídios e 0,007 a 0,012% de fósforo. Seu conteúdo total de amilose tem sido reportado entre 13,6 e 23,6%, a temperatura de gelatinização, entre 68 e 90°C e a solubilidade, entre 25 e 48%, uma das maiores entre outros amidos (MOORTHY, 2002).

Diferentemente de outros amidos obtidos de tubérculos, a extração do amido de mandioca é fácil, permitindo que um bom rendimento seja alcançado e que um produto com propriedades físico-químicas adequadas, de cor branca e relativamente livre de impurezas seja obtido (MOORTHY, 2002).

### 2.2.3 Gelatinização do amido

Para obtenção de um filme à base de amido, é necessário que o polímero seja desestruturado pela destruição de sua estrutura de grânulo, dando origem a um material amorfo que pode se recristalizar de forma parcial após estocagem ou processamento. A destruição da organização dos grânulos pode ocorrer por meio dos fenômenos conhecidos como gelatinização e fusão (SOUZA; ANDRADE, 2000; MIRANDA; CARVALHO, 2011).

A gelatinização consiste na transformação do amido granular em uma pasta viscoelástica e ocorre em presença de excesso de água. Durante o aquecimento de uma dispersão de amido, os grânulos incham até atingirem a temperatura na qual eles são rompidos, a chamada “temperatura de gelatinização”, e assim tem sua ordem molecular destruída, alterando suas propriedades de forma irreversível (SOUZA; ANDRADE, 2000). Em contrapartida, quando o amido é aquecido em pequenas quantidades de água, o rompimento dos grânulos é conhecido como fusão e exige temperaturas bem mais altas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Sob condições favoráveis, as moléculas gelatinizadas de amido podem se reassociar por meio das ligações de hidrogênio, possibilitando a formação de uma estrutura novamente cristalina. Esse fenômeno é conhecido como retrogradação ou recristalização e está relacionado ao fenômeno que leva ao envelhecimento de filmes de amido, tornando-os mais quebradiços e rígidos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

O fenômeno de recristalização do amido após seu processamento, bem como a alta viscosidade desse material quando fundido, tem sido uma limitação para a expansão de seu uso. Uma alternativa para melhorar as propriedades desse material é a sua combinação com outros polímeros. Essas combinações apresentam baixo custo, quando comparadas ao

desenvolvimento de outros materiais, e modificam as propriedades do amido, tornando-o mais versátil à indústria (SOUZA; ANDRADE, 2000).

## 2.3 PLASTIFICANTES

Uma vez que os filmes produzidos apenas por amido são quebradiços e pouco flexíveis, a adição de um plastificante torna-se necessária (SHIMAZU; MALI; GROSSMAN, 2007).

Os plastificantes são, em geral, substâncias com baixa massa molecular e baixa volatilidade e devem ser compatíveis com a matriz polimérica utilizada. Eles melhoram as propriedades mecânicas dos filmes ao romper as ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, aumentando o espaço intermolecular (TONG; XIAO; LIM, 2013). Dessa forma, as moléculas ganham maior mobilidade, o que diminui possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, e resulta em materiais com menores temperaturas de transição vítrea (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A temperatura de transição vítrea corresponde à temperatura na qual o material passa do estado vítreo, de menor mobilidade molecular e maior rigidez, para o estado gomoso, em que há maior mobilidade molecular e, portanto, maior flexibilidade (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Além disso, os plastificantes podem influenciar em outras propriedades dos filmes, como a permeabilidade aos gases e ao vapor de água. O aumento do teor de plastificantes hidrofílicos tende a aumentar a permeabilidade, uma vez que com o aumento da mobilidade e, conseqüente, diminuição da densidade entre as moléculas, a transmissão de gases através do filme é facilitada (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os polióis, tais como glicerol, sorbitol, xilitol, frutose, sacarose e polietilenoglicol são os plastificantes mais utilizados para a produção de filmes biodegradáveis (TONG; XIAO; LIM, 2013). O glicerol, especialmente, tem se mostrado o plastificante mais efetivo devido a sua menor massa molecular e maior hidrofiliidade, resultando na formação de filmes mais flexíveis (SHIMAZU; MALI; GROSSMAN, 2007). Além disso, seu uso também é justificado pela grande quantidade de glicerol que é gerada como coproduto na produção de biodiesel. Para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos por

transesterificação, são gerados aproximadamente 10 m<sup>3</sup> de glicerol, o que torna os valores anuais de produção de glicerol muito superiores aos de consumo. Isso reforça, então, a necessidade de se encontrar utilizações para esse coproduto de forma a agregar valor à sua cadeia produtiva (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

## 2.4 PROCESSOS DE ELABORAÇÃO DOS FILMES

Filmes biodegradáveis de amido podem ser formados segundo vários processos, de acordo com a estrutura dos polímeros utilizados, do solvente, da temperatura aplicada e da presença de outras moléculas, como plastificantes e aditivos (THARANATHAN, 2003). As principais técnicas de produção são: *casting*, extrusão e revestimento por imersão.

A técnica *casting* é o procedimento de preparação de filmes mais difundido e consiste na solubilização da macromolécula em um solvente, seguida da aplicação dessa solução formadora de filme sobre um suporte e posterior evaporação do solvente. Ela tem sido intensivamente usada nas pesquisas para diferentes matrizes e tem mostrado bons resultados no âmbito laboratorial. Porém, apresenta algumas desvantagens para a produção em escala industrial, como tempo de processo e custo elevados, em função do grande gasto energético para a secagem dos filmes. Uma solução para o problema em escala industrial seria a utilização do processo de extrusão, que já é empregado na produção de embalagens convencionais e tem como vantagens a rapidez e os menores custos de produção (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A técnica de extrusão consiste em um processamento térmico, com quantidade de água muito inferior àquela presente no processo *casting*, pelo qual a matriz formadora de filmes é submetida a temperaturas entre 140 e 160 °C, alta pressão e alta tensão de cisalhamento. Os grânulos de amido são, então, rompidos e misturados ao plastificante e a mistura é forçada a passar por um molde, a fim de se obter a forma final desejada (JIMÉNEZ et al., 2012).

Já a técnica de revestimento por imersão ou aspersão, conhecida também como “cobertura”, consiste em pulverizar a solução formadora de filme



sobre o alimento ou imergi-lo na solução. Após a secagem, forma-se a camada protetora na superfície do alimento (EMBUSCADO; HUBER, 2009).

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

As interações entre os componentes da solução formadora de filme e a estrutura desenvolvida durante a formulação e secagem dos filmes refletem diretamente em suas propriedades funcionais. Uma vez elaborado o filme, seu emprego como embalagem depende muito de suas propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, morfológicas e de transferência de massa (MULLER, 2007; CARPINÉ, 2015).

Os métodos utilizados para a determinação dessas propriedades são derivados dos métodos clássicos aplicados aos materiais sintéticos, porém adaptados às características dos filmes biodegradáveis, que são muito sensíveis à temperatura e à umidade relativa (RIGO, 2006).

### 2.5.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes de amido são consideradas as mais limitantes, pois esses materiais devem ser resistentes a desgaste e ruptura, de forma a proteger e reforçar a estrutura dos produtos, mas também devem ser flexíveis, a fim de se adequar a possíveis deformações sem se romper (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). As principais propriedades mecânicas utilizadas para caracterizar os filmes biodegradáveis são alongação e resistência à tração (CARPINÉ, 2015).

#### 2.5.1.1 *Elongação*

A alongação consiste na habilidade do filme em se estender antes da quebra sob tensão (CARPINÉ, 2015). Ela é a relação entre o aumento do tamanho do corpo de prova e o seu comprimento inicial, podendo ser determinada para a situação de ruptura ou no ponto de escoamento e é expressa em porcentagem (RIGO, 2006).

### *2.5.1.2 Resistência à tração*

Essa propriedade indica a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido à tração e é a medida da força máxima que o filme pode suportar. O ensaio de determinação da resistência à tração consiste na separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando-se, ao longo do ensaio, a resistência que o material oferece à deformação. Inicialmente, o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, o que provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, a resistência diminui para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento, a partir do qual é possível alongar o filme sem que ele responda com aumento de resistência (RIGO, 2006).

### *2.5.2 Propriedades ópticas*

Os parâmetros de opacidade e cor são os mais utilizados na caracterização das propriedades ópticas dos filmes e são fundamentais para o devido acondicionamento de produtos. Uma embalagem plástica com alto brilho e transparência torna-se uma importante ferramenta para uma boa apresentação visual. Por outro lado, quando se trata do acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz, a proteção contra a incidência dela, faz-se necessária (PELISSARI, 2009).

#### *2.5.2.1 Opacidade*

A opacidade é um indicativo da quantidade de luz que pode atravessar a superfície de um material, ou seja, quanto maior a opacidade de um filme, menor será a quantidade de luz que entrará em contato com o produto embalado (CARPINÉ, 2015). Em filmes à base de amido, essa propriedade é geralmente influenciada pela proporção de amilose e amilopectina presentes: amidos que contém alto teor de amilose apresentam menores valores de transmitância devido à forte tendência de associação de suas cadeias lineares através da formação de ligações de hidrogênio (PELISSARI, 2009).

### 2.5.2.2 Cor

A cor está relacionada às matérias-primas utilizadas na produção dos filmes e pode ser avaliada tanto por transmitância quanto por absorbância, dependendo do tipo de material (ROCHA, 2009; VICENTINI, 2003).

### 2.5.3 Propriedades de barreira

Uma das principais funções desempenhadas pela embalagem é proteger o produto contra danos físicos e mecânicos e contra fatores ambientais como luz, odores, gases e vapor de água. Assim, a embalagem deve constituir uma barreira que dificulte ou impeça o contato entre o ambiente externo e o interior do produto. Entre as propriedades de barreira, a permeabilidade ao vapor de água é uma das principais apresentadas na literatura (PELISSARI, 2009).

#### 2.5.3.1 Permeabilidade ao vapor de água

A Norma ASTM E96/E96M define a permeabilidade ao vapor de água como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura definidas (ASTM, 2016).

A determinação da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para se definir as possíveis aplicações dos filmes em embalagens. Isso se deve ao fato de que muitos produtos requerem embalagens que evitem ganho ou perda de umidade, já que a migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial, físico-química e microbiológica. Entretanto, essa propriedade não é restritiva, pois um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, pode ser indicado para embalagem de vegetais frescos, enquanto que um filme com baixa permeabilidade ao vapor de água pode ser indicado para produtos desidratados (RIGO, 2006; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

### *2.5.3.2 Transferência de massa em filmes*

O transporte de massa através dos filmes é influenciado pelas propriedades da matriz formadora de filme: condições de processamento, estrutura química, massa molar dos constituintes, volume livre da matriz, cristalinidade, polaridade, orientação das cadeias e presença de ligações cruzadas, aditivos ou cargas (MORAES, 2009).

O processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares acontece em três etapas: a primeira consiste na sorção e solubilização do permeante na superfície do material; a segunda, na difusão do permeante através do material devido à ação de gradiente de concentração e a terceira, na dessorção e evaporação do permeante na outra face do material. As duas primeiras etapas dependem da solubilidade do permeante no polímero e a quantidade de permeante que irá se dissolver é determinada pelo tipo de ligação (van der Waals ou pontes de hidrogênio) estabelecida entre o permeante e as moléculas do polímero. Na ausência de rachaduras ou cavidades, o principal mecanismo para o fluxo de gases e vapor através do filme é a difusão molecular, que ocorre nas regiões amorfas, onde as cadeias macromoleculares estão mais afastadas, ou através dos espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica. A presença de domínios cristalinos diminui a permeabilidade (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SCHEIBE, 2012).

### *2.5.3.3 Solubilidade em água*

A solubilidade de filmes biodegradáveis em água é uma propriedade utilizada para avaliar a resistência dessas embalagens em meio aquoso, indicando a hidrofiliabilidade dos filmes. Trata-se de um parâmetro importante na aplicação dos filmes biodegradáveis em alimentos e que depende da composição e natureza do alimento a ser estocado (CARPINÉ, 2015).

#### 2.5.4 Morfologia

A análise de microscopia mais utilizada para investigar a microestrutura de filmes biodegradáveis é a microscopia eletrônica de varredura. Por meio dela é possível obter informações sobre a superfície dos filmes, seção transversal, homogeneidade ou presença de rupturas e falhas. A presença de falhas na estrutura do filme pode comprometer suas propriedades (RIGO, 2006; ALMEIDA et al., 2013).

#### 2.5.5 Propriedades térmicas

As duas principais técnicas utilizadas na caracterização das propriedades térmicas de filmes biodegradáveis são a termogravimetria (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A análise de TGA permite avaliar a estabilidade térmica dos filmes, determinando-se o comportamento deles mediante aquecimento, a faixa de temperatura em que eles começam a se decompor, a desidratação e as reações de decomposição, oxidação e combustão, entre outras (PELISSARI, 2009). Os valores de temperatura inicial de decomposição térmica são importantes, pois determinam a temperatura máxima de processo desses materiais. Já a análise de DSC permite a identificação de eventos, como a gelatinização, fornecendo medidas quantitativas do fluxo de calor a eles associados (MACHADO et al., 2014).

### 2.6 COMPÓSITOS

Prezando pela sustentabilidade, diversos trabalhos na área de materiais poliméricos e compósitos tem buscado a aplicação de recursos naturais, como as fibras naturais, na preparação de materiais (SILVA et al., 2009).

Por definição, os compósitos são materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de cada fase constituinte, de modo a se obter uma melhor combinação de propriedades. Essa combinação busca, na maioria das vezes, aprimorar as características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade, resistência às condições do ambiente, temperaturas

elevadas e resistência à tração. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma é denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, que é chamada de fase dispersa. Os materiais compósitos podem ser reforçados com partículas, fibras ou combinações de compósitos e materiais homogêneos (CALLISTER JR, 2008).

Quando nanopartículas (dimensões entre 1 e 100 nm) são incorporadas à matriz, obtém-se um nanocompósito. As fibras vegetais de tamanho nanométrico apresentam uma elevada área superficial específica ( $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que lhes permite interagir de forma mais efetiva com a matriz polimérica e tem como principal componente a celulose, que possui alta afinidade com a maioria dos polímeros naturais (MAHECHA; BLÁCIDO; MENEGALLI, 2011). O uso de nanocristais de celulose como reforço possui diversas vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados, como a facilidade no processo de formação, as características diferenciadas em função da fonte vegetal e as propriedades mecânicas comparadas às de nanotubos de carbono e nanofibras orgânicas (SILVA et al., 2009).

### 2.6.1 Fibras vegetais

No Brasil, 12% dos grupos de pesquisa em engenharia de materiais realizam pesquisas com fibras lignocelulósicas. Isso porque o uso de fibras naturais como reforço em materiais melhora o desempenho de polímeros em aplicações tecnológicas, além de apresentar baixo custo, abundância e biodegradabilidade. Esses materiais combinam boas propriedades mecânicas com baixa massa específica, boa estabilidade dimensional e menor impacto ambiental em sua produção (BORSOI; SCIENZA; ZATTERA, 2011).

As fibras de origem vegetal se destacam dentre as demais fibras naturais devido à grande variedade de espécies possíveis de serem estudadas e ao fato de serem obtidas espontaneamente na natureza, cultivadas como atividade agrícola ou, então, serem geradas como resíduos pela agroindústria (SILVA et al., 2009). Trabalhos tem demonstrado que elas possuem propriedades físicas muito promissoras e, por conta disso, fibras como linho, algodão, folha de abacaxi, sisal, coco, juta e rami tem sido bastante estudadas (BORSOI; SCIENZA; ZATTERA, 2011).

Os principais componentes das fibras vegetais são a celulose, a hemicelulose e a lignina. As plantas lenhosas são constituídas de 40 a 50% celulose, 20 a 30% hemicelulose e 20 a 28% lignina, além de outras substâncias, como carboidratos simples, pectina, terpenos, alcalóides, gomas e resinas, em menores proporções (TABELA 2). As características estruturais das fibras vegetais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade (SILVA et al., 2009).

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS

FIBRA	CELULOSE (%)	HEMICELULOSE (%)	LIGNINA (%)	PECTINA (%)	ÁGUA (%)
Casca de coco	36-43	0,15-0,25	20-45	3,0	10-12
Algodão	82,7	5,7	-	5,7	10
Juta	64,4	12,0	11,8	0,2	10
Linho	64,1	16,7	2,0	1,8	10
Rami	68,6	13,1	0,6	1,9	10
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8	10

FONTE: SOARES, 2012

As fibras com maiores teores de celulose, como as fibras de juta, linho, sisal e rami são indicadas para uso como material de reforço em compósitos, e os maiores percentuais de lignina, como nas fibras de juta e sisal, fornecem um comportamento adicional de rigidez aos materiais (SOARES, 2012).

#### 2.6.1.1 Fibra do rami

O rami (*Boehmeria nivea*) é uma planta originária da Ásia Oriental pertencente à família das *Urticaceae* (FIGURA 2). Ela possui de um a três metros de altura, caules verdes, cilíndricos, raramente ramificados e folhas alternas (SOUZA, 2013).

FIGURA 2 - PLANTA DE RAMI E ASPECTOS DAS FOLHAS, CAULE E FLORES



FONTE: SOUZA (2013)

Suas fibras, obtidas do caule, possuem dimensões variadas, podendo ter entre 40 e 250 mm e largura entre 16 e 126  $\mu\text{m}$ . Elas são uma excelente matéria-prima para artigos que sejam tecidos ou fiados e também são as fibras mais longas e fortes entre as outras fibras têxteis, como cânhamo, linho e algodão, devido à natureza de sua celulose. Além disso, apresentam grande resistência ao ataque de bactérias, fungos e insetos, são duráveis e apresentam baixo custo, sendo assim indicadas como elemento de reforço em materiais compósitos (ANGELINI et al., 2000; SOARES, 2012). O rami, além de produtor de fibras, é uma excelente forrageira, utilizada na alimentação animal sob a forma de forragem verde, feno da planta inteira ou resíduos provenientes da desfibragem durante a produção da fibra têxtil (OLIVEIRA, 2007). Ele tem aplicação, também, na produção de bioetanol e de medicamentos (ULLAH et al., 2016).

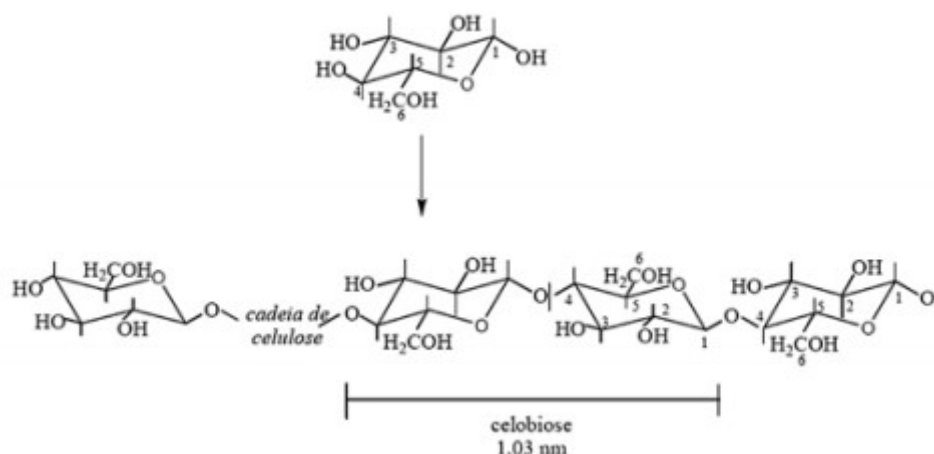
O rami representa a segunda fibra mais importante no comércio mundial. Na China, maior produtor do mundo, o rami é uma das principais culturas, alcançando a produção de 500.000 ton de fibras por ano, o que representa até 97% da produção mundial (KIPRIOTIS et al., 2015). Ele também é cultivado na Coreia do Sul, Filipinas, Índia, Tailândia e Brasil (XIE et al., 2017). Segundo dados do IBGE, em 2013 foram produzidas 495 ton de fibras de rami em 150 ha de área plantada (CAVARARO, 2013).



### 2.6.1.2 Nanopartículas de celulose

A celulose é um polímero natural que possui como unidade repetitiva a celobiose, composta por duas moléculas de glicose unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (SILVA et al., 2009). As cadeias de celobiose formam ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila da mesma molécula, o que confere rigidez à cadeia, e ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, que são responsáveis pela formação vegetal. Devido ao grande número de grupos hidroxila, a celulose possui um caráter hidrofílico. Já as ligações de hidrogênio fazem com que a celulose seja relativamente estável e possua alta rigidez axial, o que é desejável para uma fibra de reforço em compósitos (MAHECHA; BLÁCIDO; MENEGALLI, 2011).

FIGURA 3 - ESTRUTURA DA CELULOSE COM DESTAQUE PARA A UNIDADE REPETITIVA (CELOBIOSE)



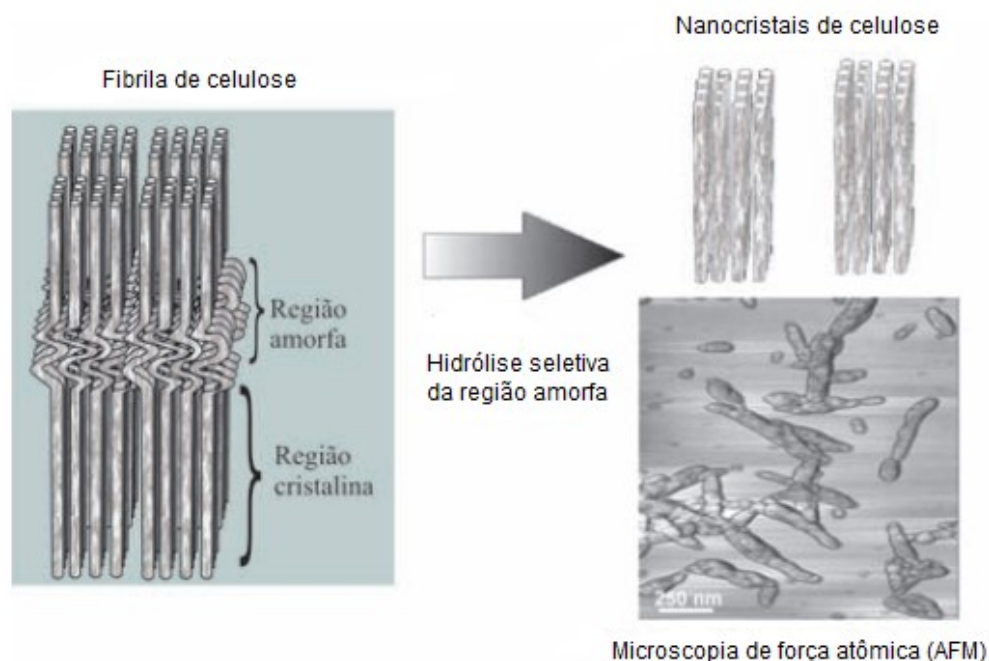
FONTE: MAHECHA; BLÁCIDO; MENEGALLI (2011)

O arranjo das moléculas de celulose compõe as microfibrilas que irão formar as fibras. As microfibrilas são constituídas por regiões cristalinas ordenadas tridimensionalmente que se alternam com regiões amorfas bastante desordenadas. A relação entre regiões ordenadas e desordenadas varia de acordo com a fonte de celulose (MAHECHA; BLÁCIDO; MENEGALLI, 2011).

É possível isolar as regiões cristalinas das microfibrilas em duas etapas. A primeira consiste em um pré-tratamento de purificação e homogeneização, que envolve a remoção parcial ou completa de partes da

matriz vegetal (como lignina e hemicelulose), buscando isolar as fibras. A segunda etapa, representada na FIGURA 4, refere-se ao isolamento dos domínios cristalinos: as regiões amorfas das microfibrilas podem ser fragmentadas quando submetidas à hidrólise em meio ácido, resultando em pequenos monocristais, partículas altamente cristalinas, que são denominados cristálitos de celulose. Sob condições controladas, a cinética de hidrólise da região amorfa (mais permeável) é mais rápida do que a da região cristalina, o que possibilita que a hidrólise ocorra de forma seletiva, destruindo as regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose enquanto que os segmentos cristalinos permanecem intactos. Variando-se as condições de hidrólise e a fonte de celulose, podem ser obtidas partículas cilíndricas de celulose cristalina com dimensões nanométricas, em geral, chamadas de nanopartículas de celulose (SILVA et al., 2009).

FIGURA 4 - FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE PELA HIDRÓLISE SELETIVA DAS REGIÕES AMORFAS E IMAGEM DE DIFERENÇA DE CONTRASTE DE FASE DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA



FONTE: SILVA et al.(2009)

Não há uma padronização a respeito da nomenclatura das nanopartículas de celulose, o que leva ao uso inconsistente de diferentes termos na literatura. Assim, “nanopartículas de celulose” refere-se, de modo

geral, a partículas que apresentem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Entretanto, tendências atuais indicam a existência de três grupos principais de partículas à base de celulose, em função de suas dimensões e grau de cristalinidade, sendo elas: microfibras de celulose, nanofibras de celulose e nanocristais de celulose ou nanowhiskers. As nanofibras de celulose são partículas finas obtidas por refino mecânico, possuindo de 4 a 30 nm de largura, 500 a 2000 nm de comprimento, e são compostas basicamente por 100% de celulose (MAHECHA; BLÁCIDO; MENEGALLI, 2011).

A utilização das nanopartículas de celulose como reforço tem se mostrado muito vantajosa, já que elas podem ser extraídas de fontes naturais e renováveis, e conferem melhorias à matriz polimérica, mesmo em pequenas quantidades.

## 2.7 FILMES NANOCOMPÓSITOS

Os filmes nanocompósitos são obtidos a partir da incorporação física de nanopartículas de celulose a matrizes poliméricas. As propriedades desses nanocompósitos dependem das características das nanopartículas de celulose adicionadas, da matriz polimérica, da interação entre ambas e das técnicas de processamento (MOLINA, 2013). Diversos autores tem avaliado o efeito da incorporação de diferentes fontes de nanopartículas de celulose sobre as propriedades dos filmes biodegradáveis (TABELA 3) e, apesar dos desafios existentes nessa área, os trabalhos apresentados na literatura tem obtido avanços significativos e o uso de materiais em escala nanométrica tem se mostrado promissor.

Santana e colaboradores (2017) avaliaram o efeito da adição de diferentes concentrações de nanofibras de sisal à matriz de amido de mandioca e verificaram uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água em função do aumento da quantidade de nanofibras até a concentração de 3,44%, fornecendo a permeabilidade mínima de  $5,38 \text{ g mm.m}^{-2}.\text{d}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ . Já as propriedades de resistência à tração, módulo de Young e força de punção aumentaram em função do aumento da quantidade de nanofibras até concentrações de 3,25%, 4,3% e 2,61%, respectivamente, quando os valores máximos dessas propriedades foram atingidos. A elongação dos filmes

diminuiu linearmente em função do aumento da concentração de nanofibras de sisal e o coeficiente angular sugeriu que cada 1% de aumento na concentração de nanofibras foi responsável pela redução de 0,51% de alongação. Além disso, notou-se que a adição do reforço de celulose provocou uma redução nas temperaturas “onset” de degradação, aumento na temperatura de fusão e na entalpia e não alterou a espessura ou transparência dos filmes.

Devido ao tamanho nanométrico e cristalinidade, a adição de nanocelulose de fibras de coco ao amido de mandioca também apresentou resultados positivos, alterando significativamente as propriedades mecânicas, atividade de água e solubilidade, com formação de um filme homogêneo. Observou-se um aumento no módulo de Young e na tração máxima e diminuição da solubilidade e da atividade de água. Foram realizadas análises em DSC e TGA para avaliar a estabilidade mecânica dos filmes após 90 dias de armazenamento e os resultados obtidos indicaram que as propriedades mecânicas não foram significativamente alteradas (MACHADO et al., 2014).

O aumento da resistência à tração e a diminuição da solubilidade em água nos filmes biodegradáveis de amido de mandioca também foram observados após a adição de nanofibras de celulose extraídas diretamente do bagaço da mandioca, especialmente quando glicerol foi utilizado como plastificante (TEIXEIRA et al., 2009).

A incorporação de nanocelulose de fibra de coco, fibra de licuri, fibra de milho e fibra de eucalipto a diferentes formulações de filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol também implicaram na diminuição de 9,14 a 49,83% da permeabilidade ao vapor de água; aumento de 78,13 a 826, 86% do módulo de Young, 137, 58 a 181,61% na resistência à tração e menores valores de atividade de água, comparados a filmes sintéticos de polietileno, independente da fonte vegetal utilizada (SILVA et al., 2015).

Filmes de amido de mandioca plastificados com polivinil álcool e adicionados de nanofibras de bambu também tiveram suas propriedades de resistência à tração e tensão melhoradas, apresentando aumento de 24 e 51%, respectivamente. Já a permeabilidade ao vapor de água apresentou redução de 20% e a solubilidade, de 30%. Entretanto, a adição do reforço reduziu a alongação em 40%, em relação ao controle, e a transparência dos filmes (GUIMARÃES JR. et al., 2015).

TABELA 3 - FILMES BIODEGRADÁVEIS COMPOSTOS POR AMIDO REFORÇADOS COM DIFERENTES TIPOS DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE

REFERÊNCIA	AMIDO	REFORÇO	PLASTIFICANTE	PRINCIPAIS RESULTADOS
Teixeira et al. (2009)	Mandioca	Nanofibras de celulose do bagaço de mandioca	Glicerol ou sorbitol	Aumento da elongação e diminuição do caráter hidrofílico
Machado et al. (2014)	Mandioca	Nanocelulose de fibra de coco	Glicerol	Aumento da tração máxima, diminuição da solubilidade e atividade de água
Santana et al. (2017)	Mandioca	Nanofibras de celulose sisal	Glicerol	Aumento do módulo de Young e tensão, diminuição da elongação, solubilidade e PVA
Silva et al. (2015)	Mandioca	Nanocelulose de fibras de coco/licuri/ milho/ eucalipto	Glicerol	Diminuição da PVA, aumento no módulo de Young e tensão
Guimarães Jr. et al (2015)	Mandioca modificado	Nanofibras de bambu	Polivinil álcool	Aumento da resistência à tração e elongação, diminuição da transparência, PVA e solubilidade
Montero et al. (2017)	Batata/milho/ervilha	Nanocristais de celulose	Glicerol	Favoreceu a plastificação e aumentou a rigidez, a estabilidade térmica e a resistência à umidade
Pelissari et al. (2017)	Banana	Nanofibras de casca de banana	Glicerol	Aumento na resistência à tração, módulo de Young, resistência à água, opacidade, cristalinidade, estabilidade térmica
Martins (2017)	Mandioca	Nanofibras de pupunha	Glicerol	Aumento na tensão e cor amarelada, redução da elongação, PVA e solubilidade
Campos et al. (2017)	Mandioca	Nanocristais de palma	Glicerol	Aumento no módulo elástico para concentrações superiores a 6% m/m
Kaushik, Singh, Verma (2010)	Milho	Palha de trigo	Glicerol	Redução da estabilidade térmica e sorção de água, aumento da tensão

FONTE: O autor (2018).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A produção dos filmes biodegradáveis foi realizada no LEPSP - Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (Departamento de Engenharia Química - UFPR).

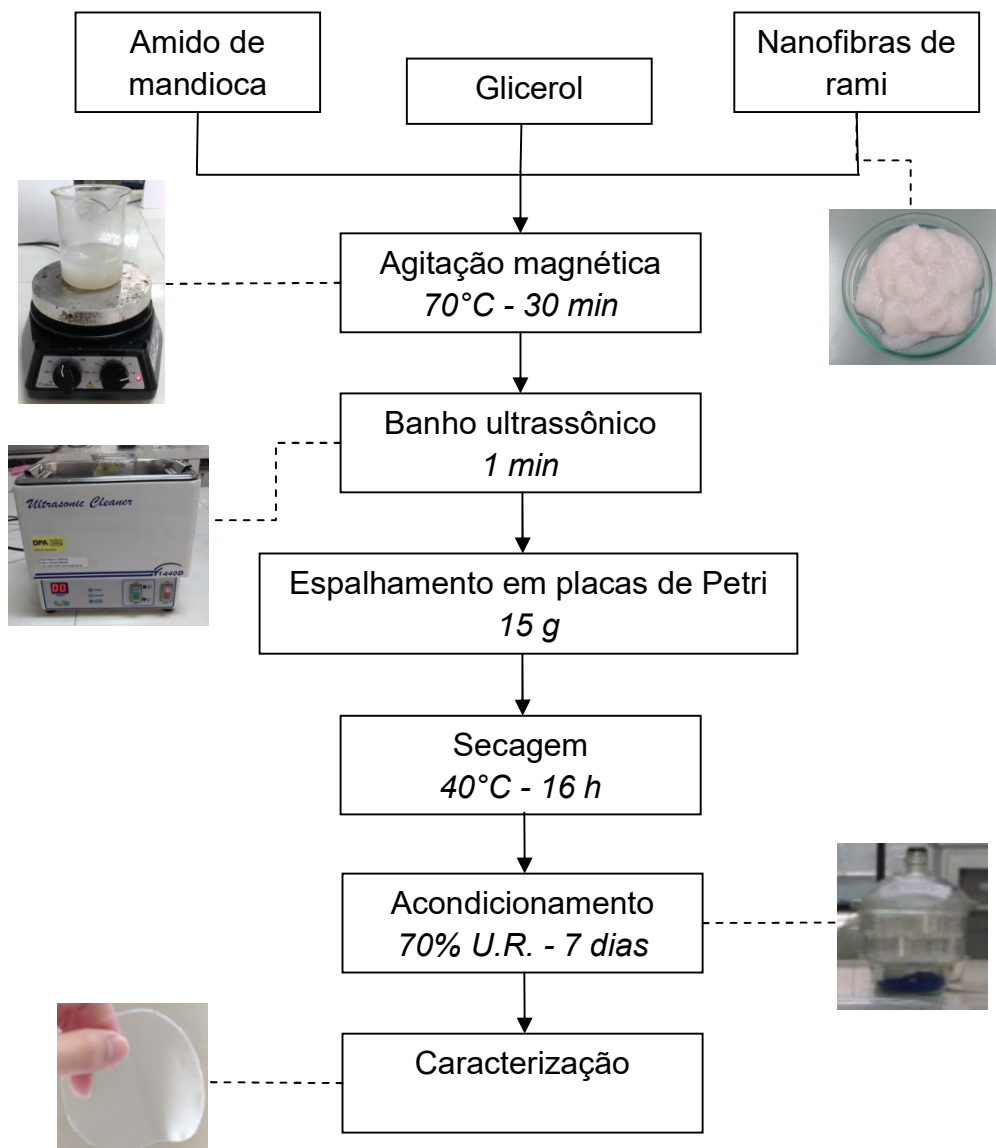
#### 3.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas na elaboração dos filmes biodegradáveis foram: amido de mandioca comercial (Yoki; 21,7% de amilose; 78,3% de amilopectina; 11% de umidade), obtido na rede de supermercados locais (Curitiba-PR); glicerol (PA, Alphatec, São Paulo) e nanofibras de celulose de rami (3% m/m) fornecidas pelo Laboratório de Polpa e Papel (Departamento de Engenharia Florestal - UFPR).

#### 3.2 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram elaborados segundo a técnica *casting*, que consistiu, inicialmente, no preparo de uma solução formadora de filme, adicionando-se 100 g de água destilada à mistura de amido, glicerol e nanofibras. Essa solução foi, então, aquecida até que a temperatura de gelatinização (70 °C) fosse atingida e mantida sob agitação constante em agitador magnético com aquecimento (Fisatom - modelo 752A) por 30 minutos. Em seguida, a solução foi agitada por 1 minuto em banho ultrassônico (Odontobrás - modelo 1440D), a fim de reduzir a quantidade de bolhas formadas, e espalhada em placas de Petri de acrílico (90 x 15 mm). Em cada placa de Petri foram colocadas 15 g da solução filmogênica e as placas foram mantidas em repouso até que atingissem a temperatura ambiente. Em seguida, foram secas em estufa de circulação forçada (Nova Ética - modelo 400/6ND) a 40 °C por 16h. Após a secagem, os filmes foram acondicionados em dessecador contendo uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) por 3 dias antes de serem removidos das placas de Petri e por pelo menos 7 dias antes que as análises fossem realizadas. O fluxograma apresentado na FIGURA 5 representa a metodologia de preparo dos filmes.

FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DOS FILMES



FONTE: O autor (2017).

### 3.2.1 Planejamento Experimental

As quantidades de amido de mandioca, glicerol e nanofibras de celulose a serem utilizadas foram definidas de acordo com os valores obtidos em testes preliminares e quantidades apresentadas na literatura (MACHADO et al., 2014; SILVA et al., 2015). A formação dos filmes ocorreu quando foram adicionadas quantidades entre 3,0 e 6,0 g de amido, 0,5 e 2,5 g de glicerol e 0,1 e 0,5 g de nanofibras para 100 g de água destilada. Esses valores foram

combinados em um Delineamento Composto Central Rotacionado, totalizando 17 formulações a serem produzidas (TABELAS 4 e 5).

TABELA 4 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL CODIFICADO COMPLETO

FILMES	AMIDO	GLICEROL	NANOFIBRAS
F1	-1,00	-1,00	-1,00
F2	-1,00	-1,00	+1,00
F3	-1,00	+1,00	-1,00
F4	-1,00	+1,00	+1,00
F5	+1,00	-1,00	-1,00
F6	+1,00	-1,00	+1,00
F7	+1,00	+1,00	-1,00
F8	+1,00	+1,00	+1,00
F9	-1,68	0,00	0,00
F10	+1,68	0,00	0,00
F11	0,00	-1,68	0,00
F12	0,00	+1,68	0,00
F13	0,00	0,00	-1,68
F14	0,00	0,00	+1,68
F15	0,00	0,00	0,00
F16	0,00	0,00	0,00
F17	0,00	0,00	0,00

TABELA 5 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E SEUS NÍVEIS REAIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO DCCR

	-1,68	-1,00	0	+1,00	+1,68
AMIDO	3,00	3,60	4,50	5,40	6,00
GLICEROL	0,50	0,90	1,50	2,10	2,50
NANOFIBRAS	0,10	0,18	0,30	0,42	0,50

Filmes controle contendo apenas amido de mandioca (4,5 g) e glicerol (1,5 g) também foram produzidos, a fim de se avaliar os efeitos da adição de nanofibras sobre as propriedades dos filmes, comparando-os com as formulações F13, F15 e F14, que possuem a mesma quantidade de amido e glicerol, porém quantidades crescentes de nanofibras (0,10 g; 0,30 g e 0,50 g, respectivamente).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Todos os 17 filmes desenvolvidos neste trabalho foram caracterizados quanto à espessura, alongação, resistência à tração, opacidade, cor, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade. Já as análises de cinética de sorção, morfologia, espectroscopia e termogravimetria foram realizadas apenas



para os filmes F13 (4,5 g amido; 1,5 g glicerol; 0,1 g nanofibras), F15 (4,5 g amido; 1,5 g glicerol; 0,3 g nanofibras), F14 (4,5 g amido; 1,5 g glicerol; 0,5 g nanofibras) e filme controle (4,5 g amido; 1,5 g glicerol), a fim de que a influência da adição de nanofibras sobre essas propriedades fosse avaliada.

### 3.3.1 Avaliação subjetiva

Foram realizadas análises visuais e táteis a fim de se verificar se os filmes obtidos eram homogêneos, flexíveis, de coloração uniforme, facilmente removidos das placas de Petri e isentos de partículas insolúveis e bolhas.

### 3.3.2 Espessura dos filmes

A espessura ( $\epsilon$ ) dos filmes pré-acondicionados (70% U.R.) foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (Mitutoyo). Foram realizadas 5 medidas em posições aleatórias de cada corpo de prova e a espessura foi tomada como a média aritmética das medições em 5 corpos de prova para cada formulação.

### 3.3.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de resistência à tração (RT) e alongação (E) foram determinadas de acordo com a metodologia adaptada D882-12 (ASTM, 2012), utilizando-se um texturômetro (Brookfield, modelo CT3, Estados Unidos) com garras (FIGURA 6). Foram analisados 10 corpos de prova retangulares (25 mm x 75 mm) de cada formulação, à velocidade de 2 mm/s, força de disparo de 0,1 N e distância inicial entre as garras de 43 mm.

FIGURA 6 - TEXTURÔMETRO E CORPO DE PROVA UTILIZADOS NAS ANÁLISES



FONTE: A autora (2017)

A elongação (%) foi calculada pela Equação 1 (ASTM, 2012):

$$E = \frac{d_{rup}}{d_0} \times 100 \quad (1)$$

em que  $d_{rup}$  é a distância (mm) de separação no momento da ruptura e  $d_0$  é a distância (mm) de separação inicial entre as garras.

Já a resistência à tração (MPa) foi calculada pela Equação 2:

$$RT = \frac{F_{máx}}{A_t} \quad (2)$$

em que  $F_{máx}$  é a força máxima (N) no momento de ruptura do filme e  $A_t$  é a área (m<sup>2</sup>) da seção transversal do filme. Esses testes foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR.

### 3.3.4 Opacidade

A opacidade (OP) foi medida pela transmitância da luz, em triplicata, a 600 nm, de acordo com Santos et al. (2016). As amostras foram cortadas em retângulos (1 cm x 4 cm), colocadas dentro de cubas de quartzo e analisadas em um espectrofotômetro (Model Nova 1600UV). Uma célula de quartzo vazia foi usada como referência.

O índice de opacidade dos filmes ( $\text{mm}^{-1}$ ) foi calculado pela Equação 3:

$$OP = \frac{-\log T_{600}}{\varepsilon} \quad (3)$$

em que  $T_{600}$  é a transmitância a 600 nm e  $\varepsilon$  é a espessura do filme (mm). De acordo com a Equação 3, maiores valores de OP indicam maior opacidade e, portanto, menor transparência.

### 3.3.5 Cor

A análise de cor foi realizada em um colorímetro portátil (HunterLab, modelo MiniScan EZ 4500L) medindo-se os parâmetros  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (variação do verde ao vermelho) e  $b^*$  (variação do azul ao amarelo). Os filmes foram analisados em uma placa branca ( $L_0 = 93,39$ ;  $a_0 = -1,25$  e  $b_0 = 0,79$ ) e a diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) foi calculada pela Equação 4. Altos valores de  $\Delta E$  indicam alta intensidade de cor (SANTOS et al., 2016).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

em que  $\Delta L^* = L^* - L_0$ ,  $\Delta a^* = a^* - a_0$  e  $\Delta b^* = b^* - b_0$ .

### 3.3.6 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada, em triplicata, de acordo com a ASTM E96/E96M-16 (ASTM, 2016) com modificações propostas por Guimarães Jr. et al. (2015). O “Método Dissecante”, aplicado neste trabalho, consiste em fixar a amostra a uma abertura existente no recipiente de teste, que deve conter um material dissecante, e manter o sistema em uma atmosfera controlada. Pesagens periódicas são realizadas de forma a se determinar a taxa de transmissão do vapor de água através da amostra.

Sendo assim, os filmes foram cortados em discos de 2,5 cm de diâmetro, fixados sobre cápsulas de permeabilidade adaptadas contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) e selados de forma a garantir que a difusão da

umidade ocorresse exclusivamente através do filme. O sistema foi colocado em um dessecador contendo uma solução saturada de NaCl e mantido a 20°C. O ganho de massa pelo sistema foi monitorado a cada 24 h por 8 dias e atribuído à difusão de água.

Para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g.m.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ ), traçou-se um gráfico de massa do sistema *versus* tempo e a Equação 5 (ASTM, 2016) foi utilizada:

$$PVA = \frac{G \cdot \varepsilon}{t \cdot A \cdot p_s \cdot (UR_1 - UR_2)} \quad (5)$$

em que  $G/t$  é a inclinação da reta no gráfico ( $\text{g.s}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  é a espessura média (m) da amostra,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) é a área disponível para permeação,  $p_s$  (Pa) é a pressão de saturação do vapor de água na temperatura de teste,  $UR_1$  e  $UR_2$  são as umidades relativas (expressas em fração) no interior do dessecador (70% UR) e da cápsula (0% UR), respectivamente.

### 3.3.7 Solubilidade em água

A solubilidade em água (SOL) foi determinada de acordo com metodologia apresentada no trabalho de Carpiné et al. (2016). Os filmes foram cortados em formato circular (2 cm de diâmetro) e secos a 105°C por 24 h em estufa. As amostras foram, então, imersas em 50 mL de água destilada e mantidas sob constante agitação (150 rpm, 25 °C) em uma incubadora *shaker* (Tecnal TE-421) por 24 h. A parte dos filmes que não foi solubilizada foi filtrada, seca a 105°C por 24 h e o peso final de massa seca foi determinado. A solubilidade foi calculada pela diferença entre a massa inicial e final de matéria seca em relação à massa inicial. As análises foram realizadas em triplicata.

### 3.3.8 Cinética de sorção de água

A análise da cinética de sorção de água foi realizada tomando como base os procedimentos descritos por Mali et al. (2005). Amostras dos filmes controle e filmes reforçados com diferentes quantidades de nanofibras (F13,

F15 e F14) em formato circular (2 cm de diâmetro) foram, inicialmente, mantidas em dessecador contendo sílica gel durante 20 dias. Em seguida, foram acondicionadas em um sistema adaptado de potes hermeticamente fechados (FIGURA 7), que funcionaram bem como alternativa aos dessecadores, mais caros e, em alguns casos, menos disponíveis devido à quantidade necessária durante o desenvolvimento dos filmes. Cada pote continha uma solução saturada de nitrato de magnésio (58% U.R., 25 °C), cloreto de sódio (75% U.R., 25 °C) e cloreto de bário (90% U.R., 25 °C). Um termohigrômetro foi utilizado para controle da umidade e temperatura. O sistema foi mantido em incubadora B.O.D.

FIGURA 7 - SISTEMA ADAPTADO PARA ANÁLISE DA CINÉTICA DE SORÇÃO DOS FILMES EM DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS



FONTE: O Autor (2018).

O ganho de água foi monitorado por meio de pesagens sucessivas dos filmes até que o equilíbrio fosse alcançado e o conteúdo de umidade foi determinado pela secagem em estufa a 105 °C. Os dados foram, então, ajustados ao modelo matemático proposto por Peleg apresentado na Equação 6:

$$M(t) = M_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (6)$$

em que  $M(t)$  é a umidade (base seca) em função do tempo  $t$  (h),  $M_0$  é a umidade inicial (base seca) da amostra,  $k_1$  é a constante de taxa de Peleg (h / (g água / g sólidos)) e  $k_2$ , a constante de capacidade de Peleg (g sólidos / g água).

### 3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de se obter informações estruturais dos filmes, tais como homogeneidade ou presença de rupturas e falhas, análises de MEV (JEOL, modelo JSM-6360LV) do filme controle e dos filmes reforçados com nanofibras (F13, F15 e F14) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Investigou-se a morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes após estes serem mantidos por 7 dias em dessecador contendo sílica gel e fraturados manualmente, no caso da análise de seção transversal. As amostras foram fixadas em suportes de alumínio com fita de carbono e metalizadas por uma fina camada de ouro. As imagens foram capturadas usando voltagem de aceleração de 15 kV, aumento de 1000 x para as micrografias de superfície e de 500 x para as micrografias da seção transversal.

### 3.3.10 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de se verificar as interações químicas entre os componentes da matriz estudada, o filme controle e os filmes reforçados com diferentes quantidades de nanofibras de rami foram caracterizados por FTIR. As análises foram feitas em um equipamento Vertex 70, com o acessório de refletância total atenuada (ATR) provido de um cristal de seleneto de zinco, na faixa espectral de 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Essas análises foram realizadas no Laboratório de FTIR do Departamento de Química da UFPR.

### 3.3.11 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e a degradação dos filmes biodegradáveis foram analisadas por análise termogravimétrica (PerkinElmer, TGA 4000). Amostras de filmes controle e de filmes reforçados com quantidades crescentes de nanofibras (F13, F15 e F14) pesando aproximadamente 4 mg foram aquecidas de 30 °C a 650 °C, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> e atmosfera inerte de N<sub>2</sub> a 20 mL.min<sup>-1</sup>. A massa das amostras foi, então, monitorada em função da temperatura e a curva de termogravimetria derivada (DTG) foi obtida a partir da curva de TGA. As análises foram realizadas na Central Analítica da UFPR.

## 3.4 AJUSTE DE MODELOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Um planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR) com triplicata no ponto central foi empregado na produção dos filmes a fim de se avaliar o efeito das concentrações de amido de mandioca ( $X_1$ ), glicerol ( $X_2$ ) e nanofibras de celulose de rami ( $X_3$ ) sobre as variáveis dependentes: espessura ( $\epsilon$ ), alongação (E), resistência à tração (RT), opacidade (OP), cor ( $\Delta E^*$ ), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e solubilidade (SOL). Um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 7) foi ajustado aos dados experimentais obtidos a partir da caracterização dos 17 filmes:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (7)$$

em que  $Y_i$  são as funções das variáveis dependentes e os coeficientes são representados por  $\beta_0$  (termo constante),  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  (efeitos lineares),  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$ ,  $\beta_{33}$  (efeitos quadráticos),  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  e  $\beta_{23}$  (efeitos de interação) (NANDANE; JAIN, 2015).

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada na determinação dos coeficientes de regressão do modelo e na avaliação da significância de cada coeficiente ( $p < 0,05$ ). A qualidade do ajuste foi avaliada pela significância estatística da regressão (Teste F), pela significância da falta de ajuste ( $p < 0,05$ ),

pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e coeficientes de determinação ajustados ( $\text{Adj } R^2$ ). A partir do modelo obtido, foram geradas superfícies de resposta em função de duas variáveis, mantendo-se para a outra variável o valor constante relativo ao ponto central. A comparação das médias foi realizada pelo Teste de Tukey com nível de significância de 5%. O software utilizado para o design de experimentos e análise estatística dos dados foi o Statistica (versão 12, EUA).

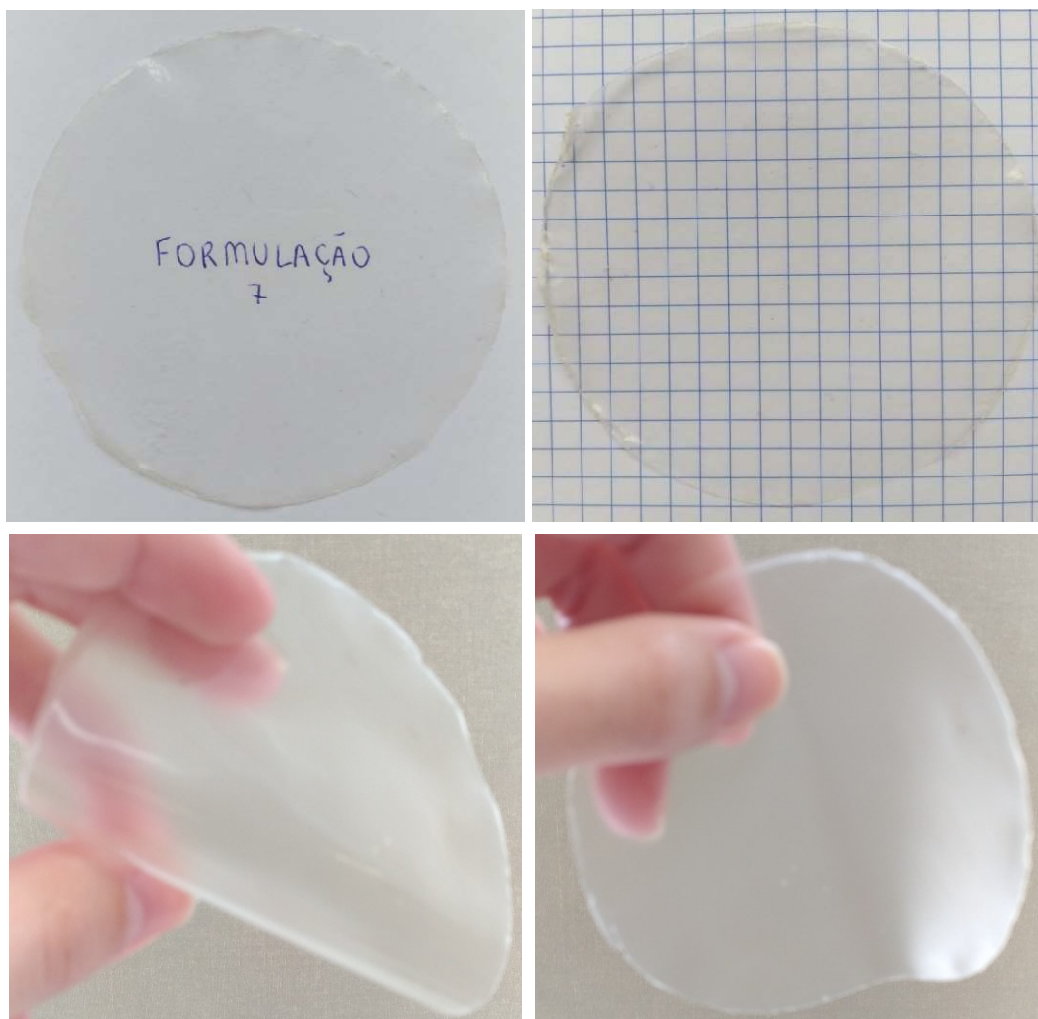


## 4 ANÁLISE DE RESULTADOS

### 4.1 AVALIAÇÃO SUBJETIVA

Todas as 17 formulações propostas pelo planejamento experimental produziram filmes contínuos, homogêneos e transparentes, com boa maleabilidade e, de modo geral, facilmente removíveis das placas de Petri (FIGURA 8). As formulações F3 (3,6 g amido; 2,1 g glicerol; 0,18 g nanofibras), F9 (3,0 g amido; 1,5 g glicerol; 0,3 g nanofibras) e F12 (4,5 g amido; 2,5 g glicerol; 0,3 g nanofibras) produziram filmes com aspecto um pouco adesivo, que exigiram maior cuidado no manuseio, provavelmente devido à grande quantidade de glicerol em relação à quantidade de amido. Não foram observadas partículas insolúveis, bolhas ou rachaduras após a secagem.

FIGURA 8 - IMAGENS DE ALGUNS DOS FILMES PRODUZIDOS



## 4.2 AJUSTE DOS MODELOS E ANOVA

A fim de se investigar os efeitos das variáveis independentes (amido de mandioca, glicerol e nanofibras de celulose de rami) sobre as variáveis dependentes (espessura, alongação, resistência à tração, opacidade, cor, PVA e solubilidade), os filmes foram produzidos de acordo com o planejamento experimental DCCR. O modelo polinomial de segunda ordem foi ajustado aos resultados obtidos (TABELA 7) e a qualidade desse ajuste foi avaliada por meio de diferentes fontes de variação estatísticas. Os coeficientes de regressão e análise ANOVA do modelo matemático de cada resposta são apresentados na TABELA 6. Os efeitos destacados em negrito indicam os termos significativos ( $p < 0,05$ ) e apenas eles foram considerados para análise dos ajustes.

TABELA 6 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DOS MODELOS PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA E ANÁLISE DE VARIÂNCIA

TERMO	$\varepsilon$	E	RT	PVA	SOL	OP	$\Delta E^*$
$\beta_0$	<b>0,129***</b>	<b>38,2***</b>	<b>4,32***</b>	<b>7,46***</b>	<b>13,4***</b>	<b>1,30***</b>	<b>2,81</b>
$\beta_1$	<b>0,013***</b>	<b>-1,50***</b>	<b>0,780**</b>	<b>2,78***</b>	<b>3,09***</b>	<b>-0,273***</b>	<b>0,340</b>
$\beta_2$	<b>0,021***</b>	<b>4,18***</b>	<b>-2,84***</b>	<b>5,59***</b>	<b>1,68**</b>	<b>-0,681***</b>	0,060
$\beta_3$	0,001	<b>-4,65***</b>	<b>1,21***</b>	<b>-2,54***</b>	<b>-3,63***</b>	<b>0,359***</b>	<b>0,233</b>
$\beta_1^2$	<b>0,005*</b>	<b>-4,43***</b>	-0,331	<b>4,28***</b>	<b>5,12***</b>	0,064	0,048
$\beta_2^2$	-0,003	<b>-1,80**</b>	<b>1,13***</b>	<b>1,71**</b>	<b>6,04***</b>	<b>0,292**</b>	0,067
$\beta_3^2$	0,002	<b>-1,13*</b>	-0,164	<b>1,45*</b>	<b>1,49*</b>	0,023	0,114
$\beta_{12}$	0,001	-0,724	-0,345	<b>-1,46*</b>	0,248	<b>0,251**</b>	0,044
$\beta_{13}$	0,002	-0,489	-0,248	-0,570	-0,203	<b>-0,192*</b>	-0,038
$\beta_{23}$	-0,003	-0,076	<b>-0,592*</b>	0,803	-0,066	<b>-0,222*</b>	-0,058
$F_{FA}$	1,19	0,749	1,07	1,69	2,43	2,12	1,76
$p_{FA}$	0,456	0,733	0,518	0,266	0,134	0,176	0,246
$F_{CAL}$	47,1	76,8	226,0	155,4	130,7	115,8	24,9
$F_{TAB}$	2,82	2,45	2,43	2,25	2,34	2,25	2,46
$R^2$	0,843	0,863	0,926	0,866	0,806	0,825	0,551
Adj $R^2$	0,825	0,837	0,905	0,828	0,751	0,778	0,424

$\varepsilon$  = espessura (mm), E = alongação (%), RT = resistência à tração (MPa), PVA  $\times 10^{-11}$  = permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g m s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ), SOL = solubilidade (%), OP = opacidade ( $\text{mm}^{-1}$ ),  $\Delta E^*$  = diferença de cor,  $F_{FA}$  = F calculado falta de ajuste,  $p_{FA}$  = p-valor falta de ajuste,  $F_{CAL}$  = F calculado regressão,  $F_{TAB}$  = F tabelado regressão,  $R^2$  = coeficiente de determinação, Adj  $R^2$  =  $R^2$  ajustado, \*  $p \leq 0,05$ , \*\*  $p \leq 0,01$ , \*\*\*  $p \leq 0,001$ .

Com exceção da diferença de cor, todos os modelos ajustados (Equações de 8 a 14) mostraram-se preditivos e significativos, uma vez que a regressão apresentou valores de F calculados pelo menos dez vezes superiores aos tabelados, a falta de ajuste não foi significativa ( $p > 0,05$ ) e os valores de  $R^2$  ficaram entre 0,806 e 0,926, indicando que pelo menos 80,1% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelos modelos. Os valores de  $R^2$

ajustado entre 0,751 e 0,905 também confirmam uma boa correlação entre os dados obtidos e os preditos. Já o modelo ajustado para a diferença de cor apresentou um valor de  $R^2$  de 0,551, ou seja, explica apenas 55,1% da variação dos dados obtidos e deve ser utilizado apenas como uma tendência.

$$\varepsilon = 0,129 + 0,013X_1 + 0,021X_2 - 0,005X_1^2 \quad (8)$$

$$E = 38,2 - 1,50X_1 + 4,18X_2 - 4,65X_3 - 4,43X_1^2 - 1,80X_2^2 - 1,13X_3^2 \quad (9)$$

$$RT = 4,32 + 0,780X_1 - 2,84X_2 + 1,21X_3 - 0,592X_2X_3 + 1,13X_2^2 \quad (10)$$

$$PVA = 7,46E^{-11} + 2,78E^{-11}X_1 + 5,59E^{-11}X_2 - 2,55E^{-11}X_3 - 1,46E^{-11}X_1X_2 \\ + 4,28E^{-11}X_1^2 + 1,71E^{-11}X_2^2 + 1,45E^{-11}X_3^2 \quad (11)$$

$$SOL = 13,4 + 3,09X_1 + 1,68X_2 - 3,63X_3 + 5,12X_1^2 + 6,04X_2^2 + 1,49X_3^2 \quad (12)$$

$$OP = 1,30 - 0,273X_1 - 0,681X_2 + 0,359X_3 + 0,251X_1X_2 - 0,192X_1X_3 \\ - 0,222X_2X_3 + 0,292X_2^2 \quad (13)$$

$$\Delta E^* = 2,81 + 0,340X_1 + 0,233X_3 \quad (14)$$

TABELA 7 - RESPOSTAS DAS VARIÁVEIS DEPENDENTES PARA FILME CONTROLE E FILMES PREPARADOS COM DIFERENTES TEORES DE AMIDO, GLICEROL E NANOFIBRAS DE RAMI DE ACORDO COM PLANEJAMENTO DCCR

FILMES	PROPORÇÃO DOS COMPONENTES (g / 100 g de água)				VARIÁVEIS DEPENDENTES						
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	ε	E	RT	PVA	SOL	OP	ΔE*	
F1	3,6	0,9	0,18	0,094 ± 0,003 <sup>a</sup>	31,3 ± 1,15 <sup>c,d,e,f</sup>	4,16 ± 0,13 <sup>c,d,e,f,g</sup>	7,64 ± 1,94 <sup>b,c</sup>	29,3 ± 1,35 <sup>h,i</sup>	2,21 ± 0,09 <sup>f,g</sup>	2,28 ± 0,02 <sup>a</sup>	
F2	3,6	0,9	0,42	0,098 ± 0,001 <sup>a,b</sup>	20,7 ± 0,27 <sup>a</sup>	7,33 ± 0,31 <sup>h</sup>	3,95 ± 0,16 <sup>a</sup>	20,5 ± 1,4 <sup>d,e</sup>	4,37 ± 0,75 <sup>h</sup>	3,13 ± 0,01 <sup>a,b</sup>	
F3	3,6	2,1	0,18	0,140 ± 0,013 <sup>c,d,e</sup>	40,5 ± 0,50 <sup>g,h</sup>	1,07 ± 0,04 <sup>a</sup>	23,9 ± 1,78 <sup>e</sup>	31,6 ± 1,26 <sup>i,j</sup>	0,92 ± 0,05 <sup>a,b</sup>	2,33 ± 0,64 <sup>a</sup>	
F4	3,6	2,1	0,42	0,140 ± 0,011 <sup>c,d,e</sup>	32,0 ± 2,64 <sup>c,d,e,f,g</sup>	2,28 ± 0,20 <sup>a,b,c</sup>	18,6 ± 0,81 <sup>c,d</sup>	23,4 ± 1,39 <sup>e,f</sup>	1,38 ± 0,14 <sup>b,c</sup>	3,13 ± 0,10 <sup>a,b</sup>	
F5	5,4	0,9	0,18	0,117 ± 0,003 <sup>a,b,c</sup>	27,9 ± 2,60 <sup>a,b,c,d</sup>	5,82 ± 0,59 <sup>f,g,h</sup>	18,8 ± 0,33 <sup>c,d</sup>	34,3 ± 1,23 <sup>j</sup>	1,56 ± 0,06 <sup>b,c,d,e</sup>	2,91 ± 0,01 <sup>a,b</sup>	
F6	5,4	0,9	0,42	0,136 ± 0,003 <sup>c,d,e</sup>	21,7 ± 4,33 <sup>a,b</sup>	10,4 ± 0,20 <sup>i</sup>	7,89 ± 1,80 <sup>b,c</sup>	25,5 ± 1,32 <sup>f,g</sup>	2,15 ± 0,22 <sup>d,e,f</sup>	3,81 ± 0,03 <sup>b</sup>	
F7	5,4	2,1	0,18	0,176 ± 0,011 <sup>†</sup>	36,7 ± 1,47 <sup>d,e,t,g,h</sup>	1,76 ± 0,02 <sup>a,b</sup>	24,4 ± 1,90 <sup>e</sup>	38,4 ± 2,43 <sup>k</sup>	0,492 ± 0,04 <sup>a</sup>	3,33 ± 0,12 <sup>a,b</sup>	
F8	5,4	2,1	0,42	0,173 ± 0,007 <sup>f</sup>	27,6 ± 0,45 <sup>a,b,c,d</sup>	3,55 ± 0,19 <sup>b,c,d,e</sup>	21,7 ± 1,53 <sup>e</sup>	28,6 ± 1,35 <sup>g,h,i</sup>	0,979 ± 0,19 <sup>a,b,c</sup>	3,78 ± 0,27 <sup>b</sup>	
F9	3,0	1,5	0,30	0,127 ± 0,016 <sup>c,d</sup>	30,3 ± 1,75 <sup>b,c,d,e,f</sup>	2,87 ± 0,42 <sup>a,b,c,d</sup>	12,0 ± 1,18 <sup>b,c</sup>	17,5 ± 0,40 <sup>c,d</sup>	1,40 ± 0,01 <sup>b,c</sup>	2,37 ± 0,93 <sup>a</sup>	
F10	6,0	1,5	0,30	0,155 ± 0,004 <sup>e,f</sup>	24,4 ± 0,73 <sup>a,b,c</sup>	5,23 ± 1,84 <sup>e,f,g,h</sup>	23,7 ± 1,53 <sup>e</sup>	29,5 ± 1,38 <sup>h,i</sup>	1,38 ± 0,05 <sup>b,c</sup>	3,36 ± 0,14 <sup>a,b</sup>	
F11	4,5	0,5	0,30	0,090 ± 0,004 <sup>a</sup>	28,5 ± 2,46 <sup>a,b,c,d,e</sup>	13,8 ± 1,04 <sup>j</sup>	3,18 ± 0,28 <sup>a</sup>	22,6 ± 1,26 <sup>e,f</sup>	2,79 ± 0,17 <sup>g</sup>	2,81 ± 1,09 <sup>a,b</sup>	
F12	4,5	2,5	0,30	0,151 ± 0,012 <sup>d,e,f</sup>	41,4 ± 0,52 <sup>h</sup>	2,14 ± 0,13 <sup>a,b,c</sup>	17,5 ± 1,60 <sup>c,d</sup>	27,5 ± 1,41 <sup>g,h</sup>	1,19 ± 0,02 <sup>a,b,c</sup>	3,00 ± 0,07 <sup>a,b</sup>	
F13	4,5	1,5	0,10	0,138 ± 0,007 <sup>c,d,e</sup>	45,1 ± 1,98 <sup>h</sup>	2,81 ± 0,80 <sup>a,b,c,d</sup>	11,9 ± 1,13 <sup>b,c</sup>	17,5 ± 1,36 <sup>c,d</sup>	0,91 ± 0,10 <sup>a,b</sup>	2,99 ± 0,03 <sup>a,b</sup>	
F14	4,5	1,5	0,50	0,131 ± 0,006 <sup>c,d,e</sup>	27,9 ± 0,80 <sup>a,b,c,d</sup>	6,22 ± 1,31 <sup>g,h</sup>	6,41 ± 1,41 <sup>b,c</sup>	9,33 ± 1,15 <sup>a</sup>	1,64 ± 0,05 <sup>c,d,e</sup>	3,10 ± 0,06 <sup>a,b</sup>	
F15*	4,5	1,5	0,30	0,126 ± 0,007 <sup>c,d</sup>	38,6 ± 1,19 <sup>f,g,h</sup>	4,60 ± 1,39 <sup>d,e,f,g</sup>	8,78 ± 1,28 <sup>b,c</sup>	13,3 ± 1,05 <sup>b</sup>	1,10 ± 0,26 <sup>a,b,c</sup>	3,16 ± 0,07 <sup>a,b</sup>	
F16*	4,5	1,5	0,30	0,123 ± 0,004 <sup>b,c</sup>	37,7 ± 1,02 <sup>†,g,h</sup>	4,23 ± 0,75 <sup>c,d,e,t,g</sup>	5,79 ± 1,79 <sup>b,c</sup>	13,3 ± 1,45 <sup>b</sup>	1,47 ± 0,12 <sup>b,c,d</sup>	2,52 ± 0,06 <sup>a</sup>	
F17*	4,5	1,5	0,30	0,138 ± 0,006 <sup>c,d,e</sup>	37,3 ± 1,11 <sup>e,f,g,h</sup>	4,07 ± 0,60 <sup>c,d,e,f</sup>	8,28 ± 0,49 <sup>b,c</sup>	15,8 ± 1,15 <sup>b,c</sup>	1,43 ± 0,34 <sup>b,c</sup>	2,77 ± 0,09 <sup>a,b</sup>	
CO	4,5	1,5	---	0,120 ± 0,003	60,3 ± 2,34	2,02 ± 0,89	13,6 ± 1,13	34,5 ± 1,60	0,325 ± 0,09	3,17 ± 0,08	

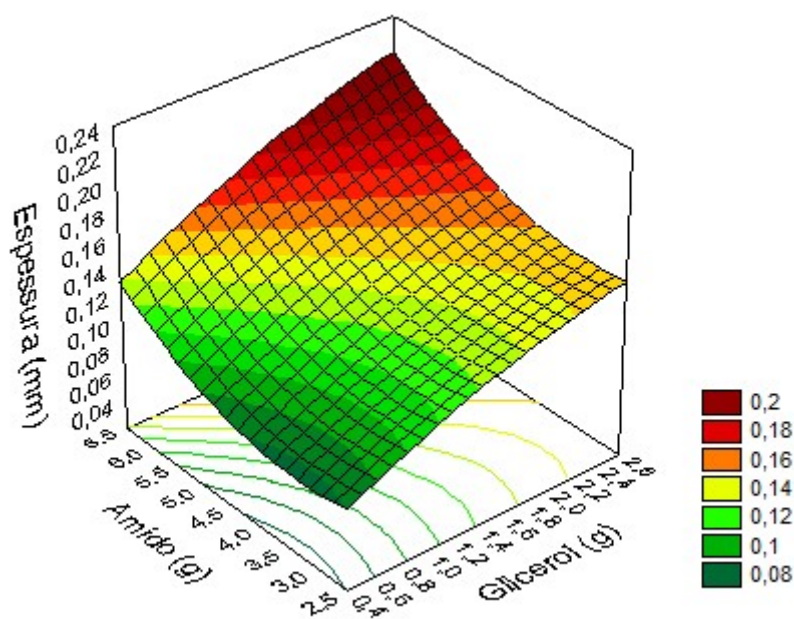
X<sub>1</sub> = amido, X<sub>2</sub> = glicerol, X<sub>3</sub> = nanofibras de celulose. ε = espessura (mm), E = elongação (%), RT = resistência à tração (MPa), PVA x10<sup>-11</sup> = permeabilidade ao vapor de água (g m. s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>), SOL = solubilidade (%), OP = opacidade (mm<sup>-1</sup>), ΔE\* = diferença de cor. ± desvio padrão. CO = filme controle. \*pontos centrais. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de p<0,05.

### 4.3 ESPESSURA

Os valores de espessura dos filmes produzidos estão apresentados na TABELA 7 e variaram entre  $0,094 \pm 0,003$  e  $0,176 \pm 0,0011$  mm. O Teste de Tukey apontou algumas diferenças significativas entre as espessuras dos filmes ( $p < 0,05$ ), que podem ser explicadas pelo fato de que o teor de sólidos presentes nas diferentes soluções formadoras de filme não foi previamente fixado. Outros autores também trabalharam com filmes biodegradáveis de espessuras semelhantes (THAKUR et al., 2017; MACHADO et al., 2014; FARIA; VERCELHEZE; MALI et al., 2012; SOUZA; SILVA, DRUZIAN, 2012).

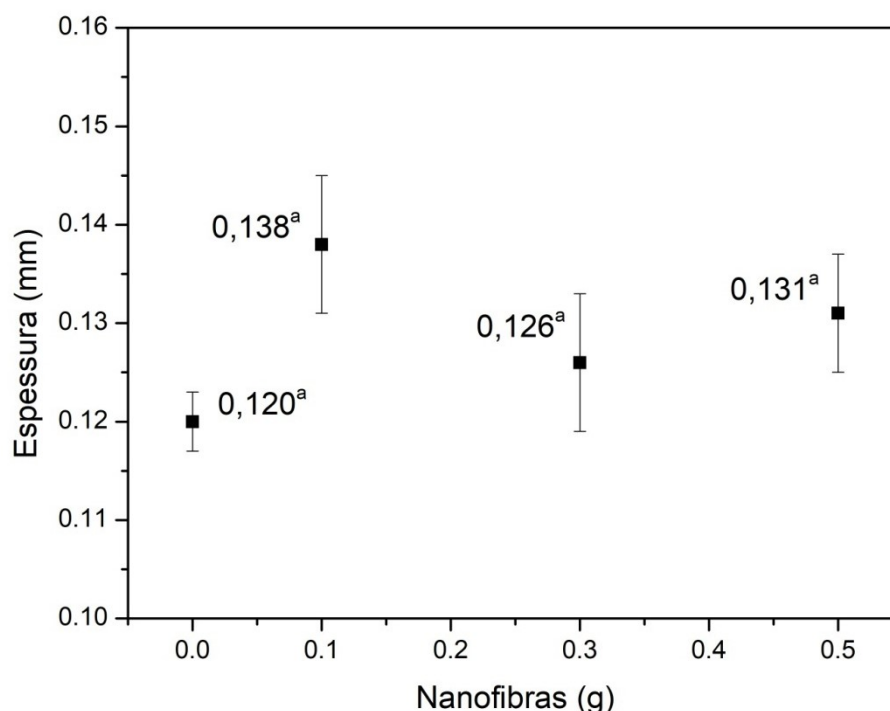
A análise de variância (ANOVA) revelou que a espessura foi influenciada de forma significativa apenas pelas concentrações de amido de mandioca e de glicerol, sendo que ambas as variáveis independentes apresentaram efeito linear positivo e apenas o amido apresentou efeito quadrático significativo (TABELA 6). Isso significa que as formulações contendo maiores quantidades de amido e glicerol produziram filmes mais espessos, enquanto que a adição de nanofibras de celulose não apresentou efeito significativo sobre a espessura dos filmes. Dessa forma, apenas a superfície de resposta em função das variáveis independentes significativas foi gerada (FIGURA 9).

FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A ESPESSURA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS COM EFEITO SIGNIFICATIVO: AMIDO DE MANDIOCA E GLICEROL



Avaliando-se o efeito da adição de quantidades crescentes de nanofibras de celulose (0,1 g; 0,3 g e 0,5 g) em filmes com o mesmo conteúdo de amido (4,5 g) e glicerol (1,5 g), é possível perceber que os filmes F13, F15 e F14 apresentaram espessuras semelhantes ao controle e o Teste de Tukey confirma que não foram observadas diferenças significativas (FIGURA 10). O fato da adição de nanofibras de celulose de rami não ter alterado a espessura dos filmes pode ser uma confirmação de seu tamanho nanométrico. O mesmo comportamento foi observado por Martins (2017) em seu trabalho sobre filmes à base de amido de mandioca reforçados com nanocelulose extraída de pupunha.

FIGURA 10 - ESPESSURA DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS



#### 4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

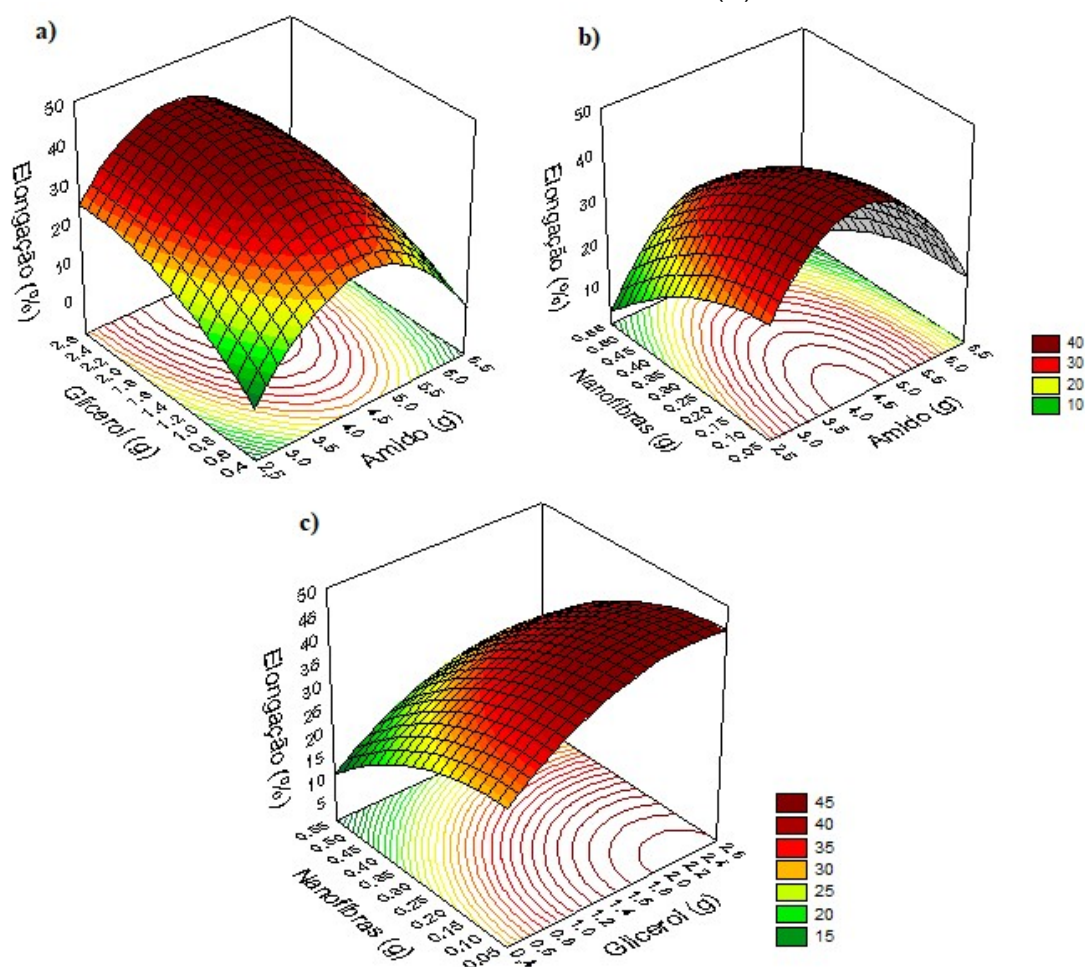
A matriz estudada, composta por amido de mandioca, glicerol e nanofibras de celulose, produziu filmes com alongação e resistência à tração adequadas, que variaram entre 20,7 e 45,1% e 1,07 e 13,8 MPa, respectivamente (TABELA 7). As formulações F2, F5, F11, F14 e formulações do ponto central (F15, F16 e F17), em especial, apresentaram altos valores de alongação e tensão, ou seja, apresentaram-se bastante resistentes mantendo a flexibilidade.

A análise de variância ANOVA (TABELA 6) revelou que a alongação foi influenciada por todas as três variáveis independentes, enquanto que a interação entre elas não apresentou efeito significativo ( $p < 0,05$ ). Os termos quadráticos para todas as variáveis foram significativos e negativos, indicando uma região ótima onde a alongação é máxima.

As superfícies de resposta, mostradas na FIGURA 11, indicam que os filmes apresentaram maiores valores de alongação à medida que a quantidade de glicerol foi aumentada, o que pode ser explicado pela ação do plastificante

em aumentar a mobilidade das cadeias do polímero. Durante a preparação de filmes à base de amido, a estrutura cristalina desse polímero é destruída, principalmente pela alta temperatura e tensão de cisalhamento. Isso favorece a entrada das pequenas moléculas de glicerol na matriz e a formação de ligações de hidrogênio entre elas e as moléculas de amido. A diminuição da interação entre moléculas de amido é favorável ao movimento e rearranjo de suas cadeias e causa um aumento na flexibilidade dos filmes (MARAN et al., 2013b). Por outro lado, o aumento da concentração de nanofibras de celulose levou à formação de filmes com menor elongação. Esse comportamento está de acordo com os resultados apresentados por outros autores e foi atribuído à forte interação entre a matriz e as fibras, especialmente em dimensões nanométricas, que fornecem uma maior superfície de contato (KARGARZADEH; JOHAR; AHMAD, 2017; SANTANA et al., 2017).

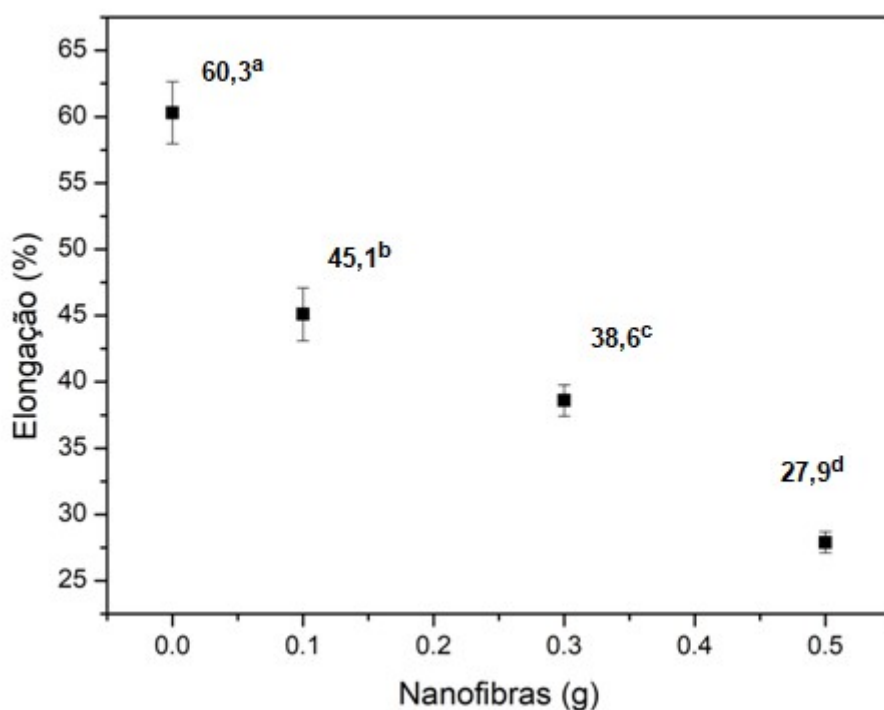
FIGURA 11 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA ELONGAÇÃO DOS FILMES EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (A), AMIDO E NANOFIBRAS (B) E GLICEROL E NANOFIBRAS (C).





Avaliando-se o efeito da adição de quantidades crescentes de nanofibras de celulose (0,1 g; 0,3 g e 0,5 g) em filmes com o mesmo conteúdo de amido (4,5 g) e glicerol (1,5 g), é possível perceber que os filmes F13, F15 e F14 tiveram seus valores de elongação reduzidos em 25,2, 35,5 e 53,7%, respectivamente, quando comparados ao filme controle (FIGURA 12). Pelo teste de Tukey, são observadas diferenças significativas entre os quatro filmes, confirmando o efeito de redução da elongação à medida que a concentração de nanofibras aumenta ( $p < 0,05$ ).

FIGURA 12 - ELONGAÇÃO DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS

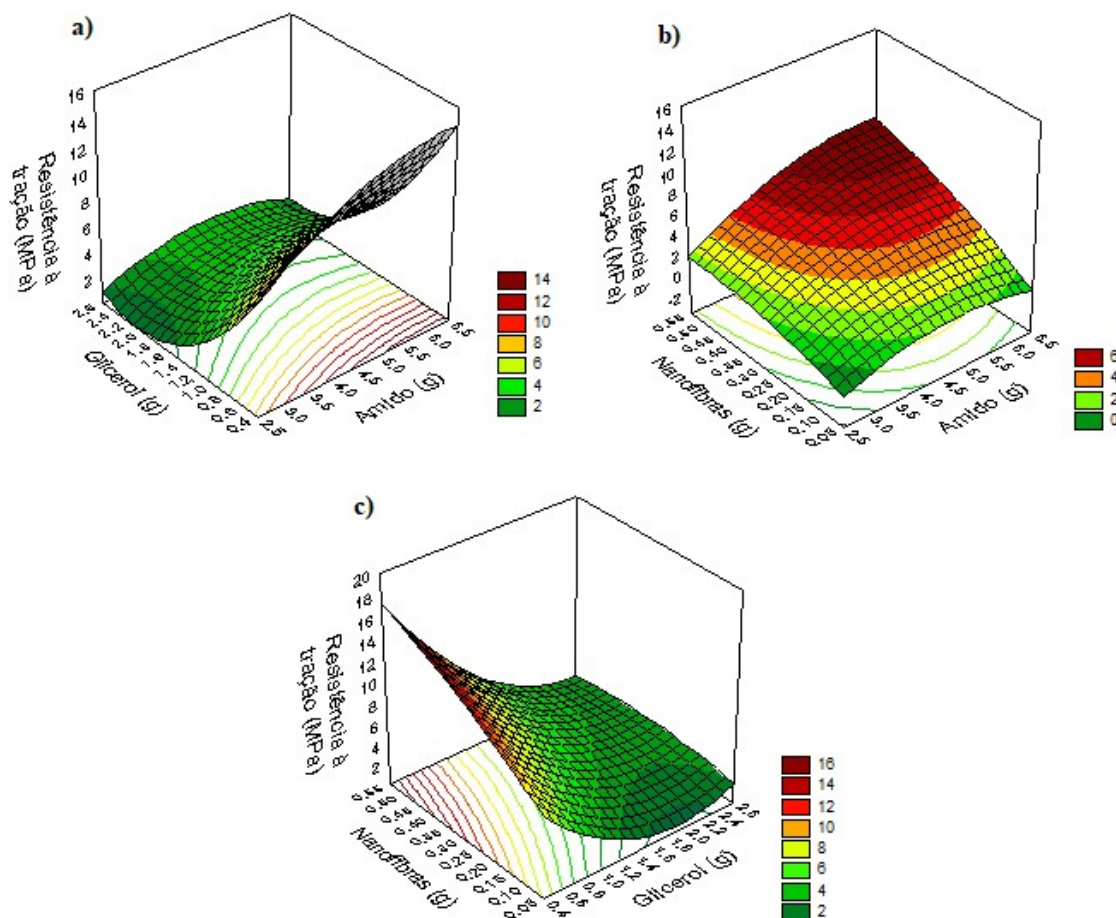


Vale a pena mencionar que os resultados de elongação obtidos neste trabalho (TABELA 7) estão na mesma ordem de grandeza daqueles relatados na literatura para filmes à base de amido reforçados com nanofibras da casca de banana (20,7 a 25,9%), polpa de madeira (16,6 a 22,0%) e sisal (40 a 70%). Entretanto, de maneira geral, apresentaram-se menores do que aqueles obtidos para filmes à base de amido de mandioca reforçados com nanofibras de celulose extraídas de palmeira (14 a 170%) (PELISSARI et al., 2017; XU et al., 2017; ORUE et al., 2016; CAMPOS et al., 2017).

Quanto à resistência à tração, a análise de variância revelou que a essa propriedade também foi influenciada por todas as três variáveis independentes (TABELA 6). O amido de mandioca e a concentração de nanofibras apresentaram efeito linear positivo e significativo, enquanto que o glicerol apresentou efeito linear negativo ( $p < 0,05$ ).

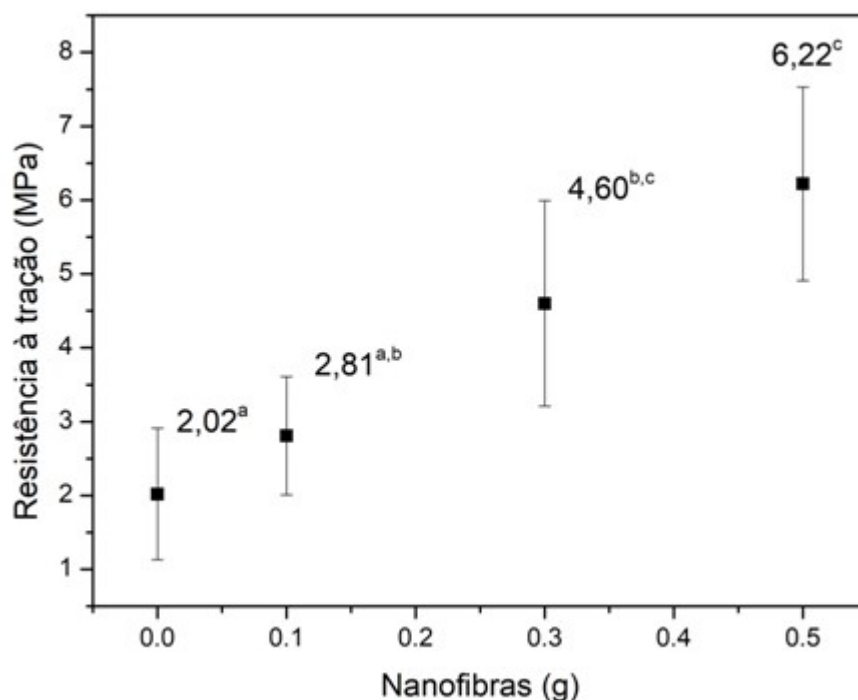
As superfícies de resposta mostradas na FIGURA 13 evidenciam que o aumento na concentração de glicerol levou à formação de filmes menos resistentes à tração. Isso se deve ao fato de que, como mencionado anteriormente, o glicerol aumenta a mobilidade molecular ao enfraquecer as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido. Isso facilita o deslizamento entre as cadeias e, conseqüentemente, leva à formação de um material com menor rigidez (ORUE et al., 2016). Por outro lado, o aumento na concentração de nanofibras levou ao aumento da resistência à tração. Outros estudos com filmes à base de amido tem comprovado o potencial das nanofibras de celulose em melhorar as propriedades mecânicas desses materiais (SANTANA et al., 2017; KARGARZADEH; JOHAR; AHMAD, 2017; PELISSARI et al., 2017; FAHMA et al., 2017) e essa melhora tem sido explicada, principalmente, por dois fatores. O primeiro está relacionado à dimensão das fibras, que permite uma distribuição homogênea das partículas ao longo da matriz de amido e uma boa interação com ela, formando uma forte rede de ligações de hidrogênio, que apresenta efeito de reforço. O segundo está relacionado às propriedades de rigidez intrínsecas das celulosas cristalinas.

FIGURA 13 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), GLICEROL E NANOFIBRAS (c)



Avaliando-se a adição de diferentes concentrações de nanofibras de celulose (0,1 g, 0,3 g e 0,5 g) a filmes com as mesmas quantidades de amido (4,5 g) e glicerol (1,5 g), observa-se que os filmes F13, F15 e F14 tiveram seus valores de resistência aumentados em 39,1, 127,7 e 207,9%, respectivamente, quando comparados ao filme controle (FIGURA 14), o que justifica a incorporação de nanofibras de rami como reforço em matrizes poliméricas à base de amido de mandioca. Estatisticamente, porém, apenas os filmes F14 e F15 mostraram-se diferentes do filme controle ( $p < 0,05$ ).

FIGURA 14 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE FILMES DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS



Os valores de resistência à tração apresentados pelos filmes com formulação F6 (10,4 MPa) e F11 (13,8 MPa), podem ser comparados àqueles apresentados pelo polietileno de baixa densidade (9,7 - 17,2 MPa), plástico sintético bastante utilizado na fabricação de sacos plásticos (PUSHPADASS et al., 2010).

Silva e colaboradores (2015) estudaram a produção de filmes à base de amido de mandioca reforçados com nanofibras de diferentes fontes vegetais, como coco, licuri, palha de milho e polpa de eucalipto comercial, utilizando formulação semelhante à F10. Eles obtiveram valores de resistência à tração entre 2,67 e 3,83 MPa, ou seja, inferiores ao obtido neste trabalho ( $5,23 \pm 1,84$  MPa) para todas as fontes de reforço. Isso se deve, provavelmente, à alta cristalinidade das fibras de rami frente às demais. Machado e colaboradores (2014) também produziram filmes à base de amido de mandioca com formulações semelhantes à F1, F10 e F11 e reforço de nanofibras de coco e obtiveram resultados inferiores para F1 e F10 (2,81 MPa e 3,22 MPa, respectivamente) e tensão semelhante para F11 (14,09 MPa).

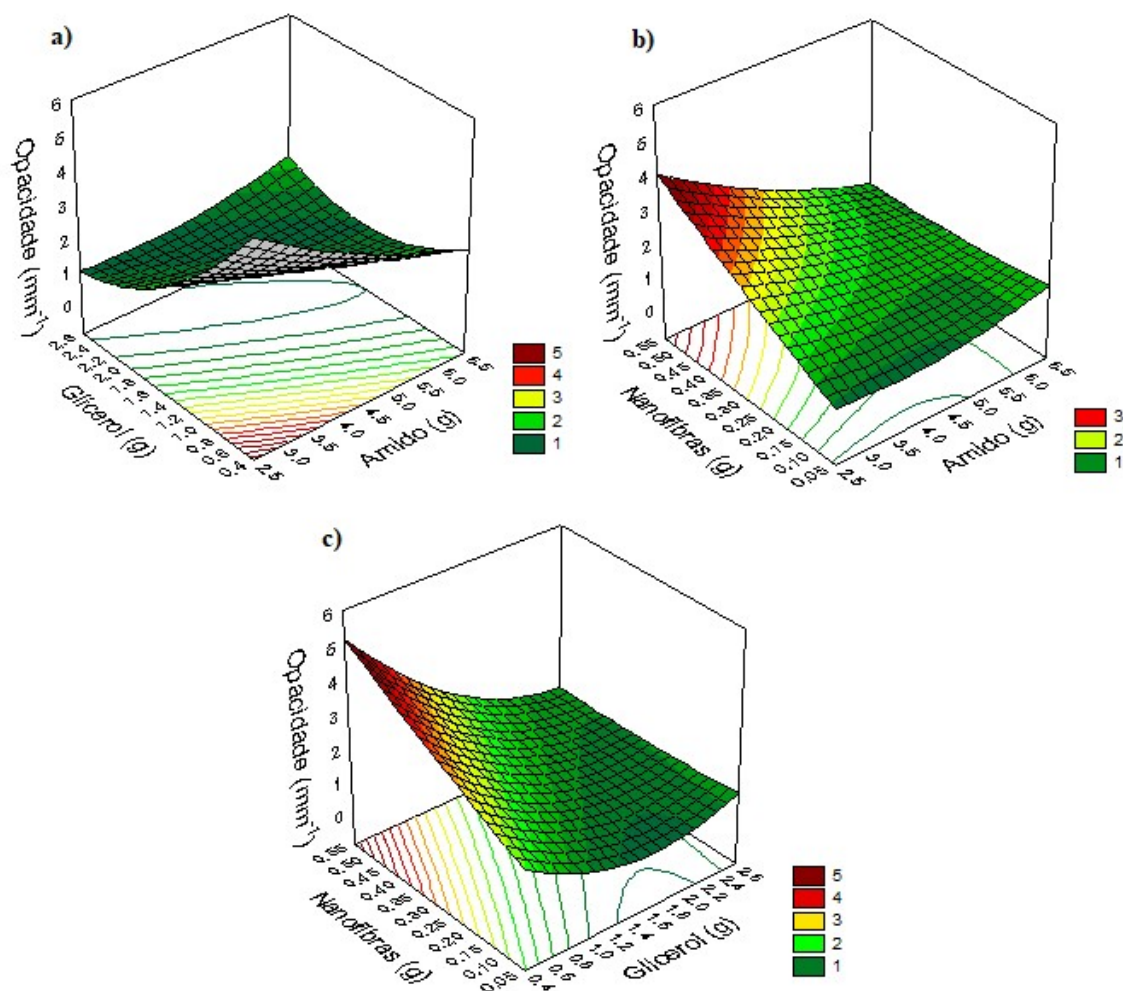
#### 4.5 OPACIDADE

A opacidade é um aspecto importante dos filmes, especialmente quando são utilizados como embalagens de alimentos, e pode influenciar a aceitabilidade do consumidor. As diferentes proporções de amido, glicerol e nanofibras de celulose de rami utilizadas neste trabalho produziram filmes com certa opacidade, visualmente homogêneos e sem aglomerados. Os valores dos índices de opacidade obtidos são apresentados na TABELA 7.

A análise estatística revelou que o amido de mandioca e o glicerol tiveram efeito linear negativo na opacidade, enquanto que as nanofibras de celulose tiveram efeito positivo. As interações entre todos os fatores também foram significativas ( $p < 0,05$ , TABELA 6). Isso significa que a opacidade diminuiu em maiores quantidades de amido e glicerol, mas aumentou com o aumento na quantidade de nanofibras.

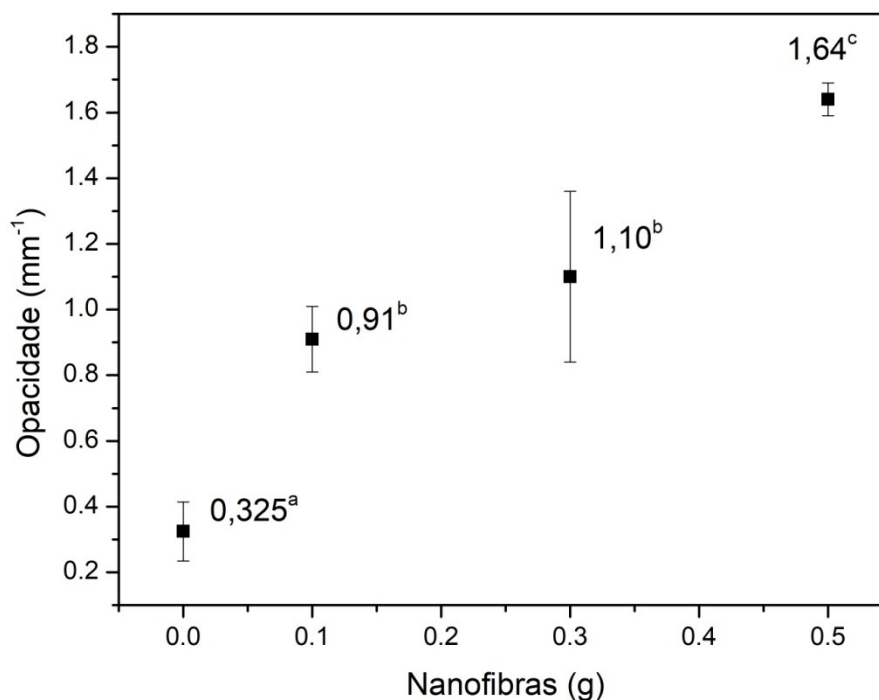
As superfícies de resposta (FIGURA 15) confirmam a tendência no aumento da opacidade em função do aumento da concentração de nanofibras. Isso se deve, provavelmente, à forte interação entre as nanofibras de celulose e a matriz de amido, levando à formação de uma matriz polimérica compacta que modifica o índice de refração e restringe a passagem da luz através do filme. A mesma tendência foi reportada por Pelissari e colaboradores (2017) no estudo da adição de nanofibras de casca de banana como reforço em filmes de amido.

FIGURA 15 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA OPACIDADE EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), NANOFIBRAS E GLICEROL (c)



Quando comparados ao filme controle, o aumento na concentração de nanofibras (0,1 g, 0,3 g e 0,5 g) aumentou a opacidade dos filmes F13, F15 e F14 em um fator de 1,8, 2,4 e 4,0 vezes, respectivamente. Entretanto, esse aumento não impossibilitou o uso desses filmes em produtos nos quais é importante sua visualização através da embalagem. O Teste de Tukey confirma a alteração significativa da opacidade dos filmes com reforço em relação ao controle.

FIGURA 16 - ÍNDICES DE OPACIDADE DE FILMES COM A MESMA QUANTIDADE DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS



Vale mencionar que os índices de opacidade dos filmes desenvolvidos neste trabalho (TABELA 7) estão em intervalos similares àqueles obtidos para filmes à base de amido de mandioca reforçados com nanofibras de sisal (2,30 a 3,82 mm<sup>-1</sup>), filmes à base de amido de milho reforçados com nanofibras de polpa de madeira (0,23 a 0,57 mm<sup>-1</sup>) e filmes à base de amido de batata reforçados com nanofibras de palha de arroz (1,2 a 3,35 mm<sup>-1</sup>) (NASRI-NASRABADI; BEHZAD; BAGHERI, 2014; SANTANA et al., 2017; XU et al., 2017).

#### 4.6 COR

Os valores de diferença de cor obtidos para os filmes produzidos com diferentes proporções de amido de mandioca, glicerol e nanofibras de celulose de rami estão apresentados na TABELA 7. A variação entre esses valores foi pequena, de 2,52 a 3,81, e o Teste de Tukey revelou que não houve diferenças significativas de cor entre os 17 filmes produzidos. Isso pode explicar a falta de ajuste ao modelo proposto apresentada anteriormente.

Em relação ao aumento da concentração de nanofibras de celulose em filmes contendo as mesmas quantidades de amido e glicerol (4,5 g e 1,5 g, respectivamente), também não foram observadas diferenças significativas entre os parâmetros de luminosidade ( $L^*$ ), cromaticidade  $a^*$  e diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) do filme controle e dos filmes reforçados com nanofibras. Entretanto, o parâmetro de cromaticidade  $b^*$  apresentou diferenças significativas, indicando aumento de cor amarelada dos filmes (TABELA 8). O mesmo comportamento para o parâmetro  $b^*$  foi observado por Pelissari et al. (2017) em seu estudo com nanofibras de banana.

TABELA 8 - PARÂMETROS DE COR E DIFERENÇA DE COR DE FILMES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS

FILME	NANOFIBRAS	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
CO	-	$90,3 \pm 0,01^a$	$-1,27 \pm 0,01^a$	$1,48 \pm 0,03^a$	$3,17 \pm 0,08^a$
F13	0,1 g	$90,4 \pm 0,03^a$	$-1,07 \pm 0,02^a$	$2,32 \pm 0,02^b$	$2,99 \pm 0,01^a$
F15	0,3 g	$90,2 \pm 0,07^a$	$-1,17 \pm 0,01^a$	$3,29 \pm 0,01^c$	$3,16 \pm 0,07^a$
F14	0,5 g	$90,2 \pm 0,09^a$	$-1,13 \pm 0,09^a$	$3,80 \pm 0,06^d$	$3,10 \pm 0,01^a$

Martins (2017) em seu estudo de filmes à base de amido de mandioca reforçados com nanofibras de pupunha obteve filmes com luminosidade semelhante ( $L^* = 88$ ), porém com maior intensidade de cor ( $\Delta E^*$  entre 6,624 e 7,774). Já Pelissari et al. (2017) obteve filmes com maior luminosidade ( $L^* = 95$ ) e menor intensidade de cor do que os filmes deste trabalho ( $\Delta E^*$  entre 1,37 e 1,55).

#### 4.7 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água é um parâmetro importante, pois fornece informações sobre a troca de água entre os produtos embalados e o meio ambiente. Os valores de PVA obtidos para os filmes reforçados com nanofibras de celulose de rami variaram de  $(3,18 \pm 0,28) \times 10^{-11}$  a  $(24,4 \pm 1,90) \times 10^{-11} \text{ g.m.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$  e são apresentados na TABELA 7.

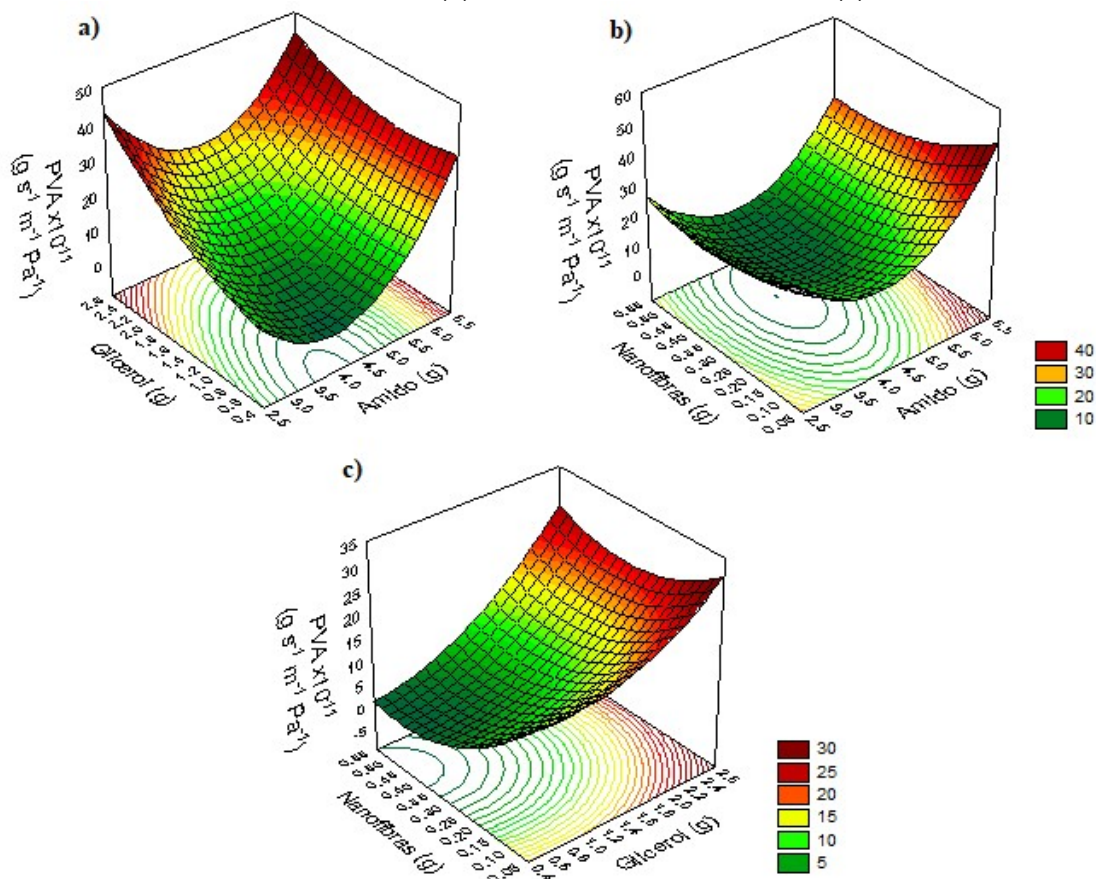
A análise estatística mostrou que o amido e o glicerol tiveram um efeito linear positivo, no sentido de aumentar os valores de PVA dos filmes, enquanto a concentração de nanofibras teve um efeito negativo, diminuindo os valores de PVA ( $p < 0,05$ , TABELA 6). Os termos quadráticos de todas as variáveis foram



significativos e positivos, resultando em uma superfície com concavidade voltada para cima, com uma região ótima onde a PVA é mínima.

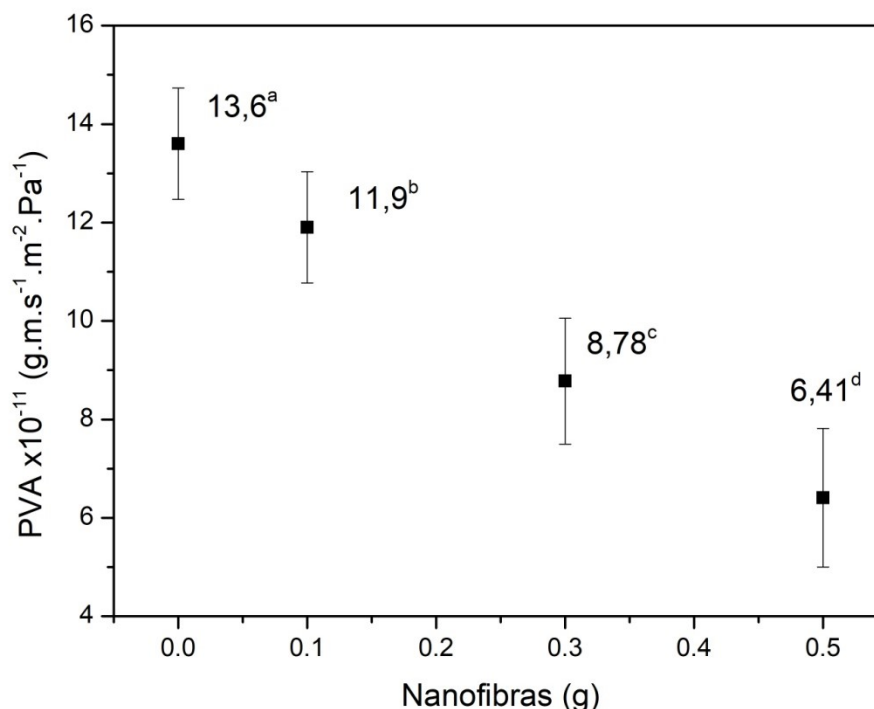
As superfícies de resposta (FIGURA 17) reforçam que os filmes apresentaram maiores valores de PVA à medida que a quantidade de glicerol aumentou. Isso está relacionado ao efeito plastificante do glicerol sobre o amido, que muda sua estrutura e a torna menos densa, facilitando a permeação da água. Os valores de PVA também aumentaram com o aumento da concentração de amido, o que pode ser atribuído ao aumento no número de grupos hidroxila livres presentes e conseqüente aumento na afinidade pela água (PELISSARI et al., 2012). Por outro lado, os valores de PVA diminuíram à medida que a concentração de nanofibras aumentou. O mesmo foi relatado por outros autores (PELISSARI et al., 2017; HIETALA; MATHEW; OKSMAN, 2013; KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010; SANTANA et al., 2017) e pode ser explicado, principalmente, por três fatores. O primeiro fator está relacionado à boa aderência entre celulose e amido, que dificulta a passagem de umidade. O segundo se refere ao fato de que a celulose é menos higroscópica do que o amido devido ao seu maior grau de cristalinidade e, então, a presença de nanofibras na matriz reduz a absorção de água. O terceiro fator está relacionado aos domínios cristalinos altamente organizados presentes nas nanofibras de celulose e que, quando uniformemente distribuídos por toda a matriz polimérica, agem como um labirinto, aumentando a tortuosidade e o tamanho do caminho de difusão, conseqüentemente, dificultando a difusão do vapor de água.

FIGURA 17 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), NANOFIBRAS E GLICEROL (c)



Avaliando-se a adição de nanofibras (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) a filmes com a mesma quantidade de amido (4,5 g) e glicerol (1,5 g), é possível observar uma diminuição nos valores de PVA dos filmes F13, F15 e F14 em 12,5, 35,4 e 52,9%, respectivamente, quando comparados ao filme controle (FIGURA 18). O Teste de Tukey comprova que a adição de nanofibras provocou uma redução significativa na PVA dos filmes ( $p < 0,05$ ). Esse é um resultado importante, pois uma das grandes preocupações relativas aos filmes biodegradáveis, quando comparados aos plásticos sintéticos, são os altos valores de permeabilidade ao vapor de água por eles apresentados. Entretanto, essa não deve ser uma propriedade limitante, já que diferentes produtos possuem diferentes necessidades quanto às trocas gasosas e de vapor de água através das embalagens.

FIGURA 18 - VALORES DE PVA DE FILMES COM A MESMA QUANTIDADE DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) INCORPORADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS



Vale mencionar também que os valores de PVA obtidos neste trabalho (TABELA 7) são menores do que aqueles obtidos no estudo de filmes biodegradáveis de amido de mandioca reforçados com diferentes fontes vegetais de nanofibras (coco, licuri, palha de milho e polpa de eucalipto comercial), que variaram de  $1,18 \times 10^{-8}$  a  $2,71 \times 10^{-8} \text{ g.m.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$  (SILVA et al., 2015). Santana e colaboradores (2017), no trabalho com amido de mandioca e nanofibras extraídas de pupunha, também obtiveram filmes com maior permeabilidade ao vapor de água (em média  $6,51 \times 10^{-9} \text{ g.m.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ ). Já Martins (2017), utilizando nanocelulose de resíduos de pupunha como reforço, obteve valores similares (em média  $16,1 \times 10^{-11} \text{ g.m.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ ).

#### 4.8 SOLUBILIDADE EM ÁGUA

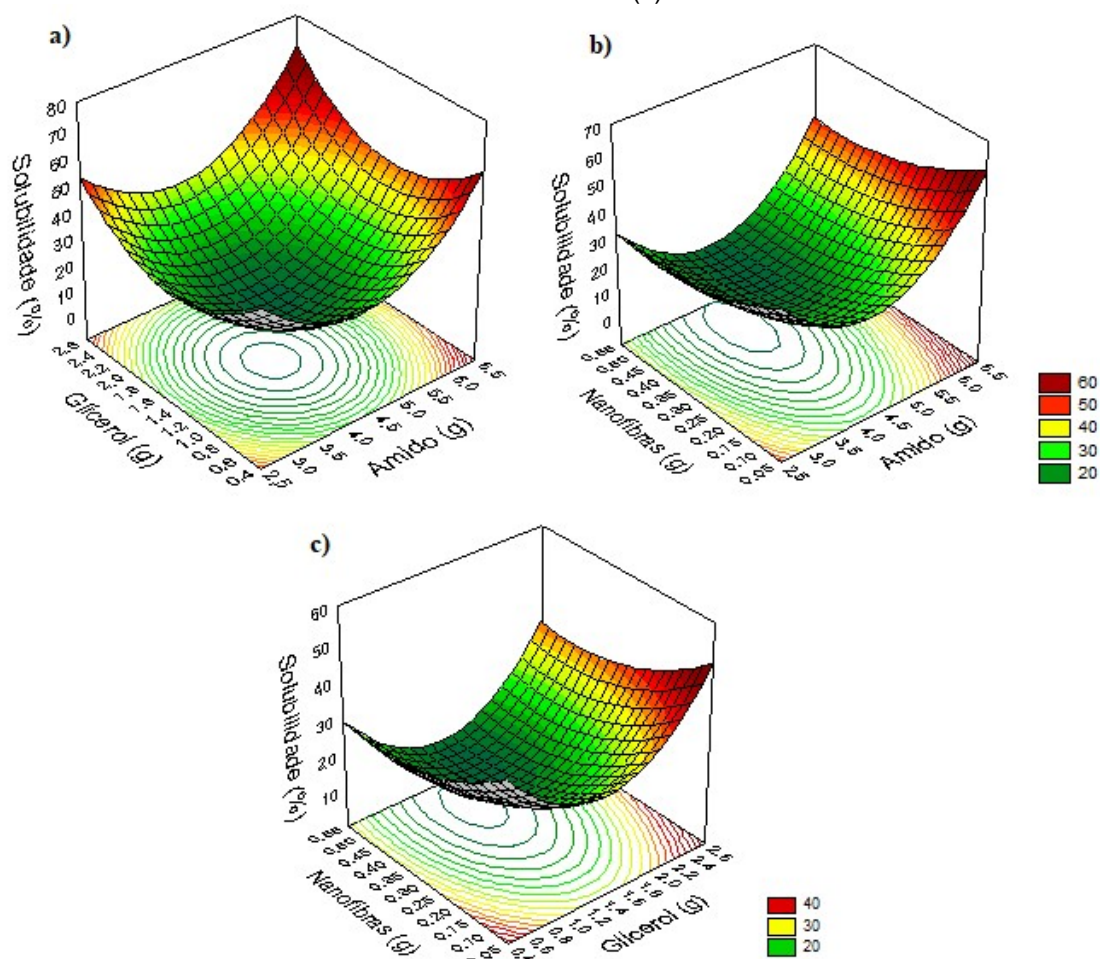
Ao final de 24 h de agitação em contato com água, todas as amostras de filmes reforçados com nanofibras mantiveram sua integridade. Os valores

de solubilidade variaram de  $9,33 \pm 1,15$  a  $38,6 \pm 1,26\%$  e são apresentados na TABELA 7.

A análise estatística revelou que a solubilidade foi influenciada por todas as três variáveis independentes ( $p < 0,05$ , TABELA 6), enquanto que a interação entre elas não apresentou efeito significativo. Os termos quadráticos positivos indicam uma região ótima onde a solubilidade é mínima e predita como 10,3% para a composição ótima: 4,25 g de amido, 1,44 g de glicerol e 0,44 g de nanofibras.

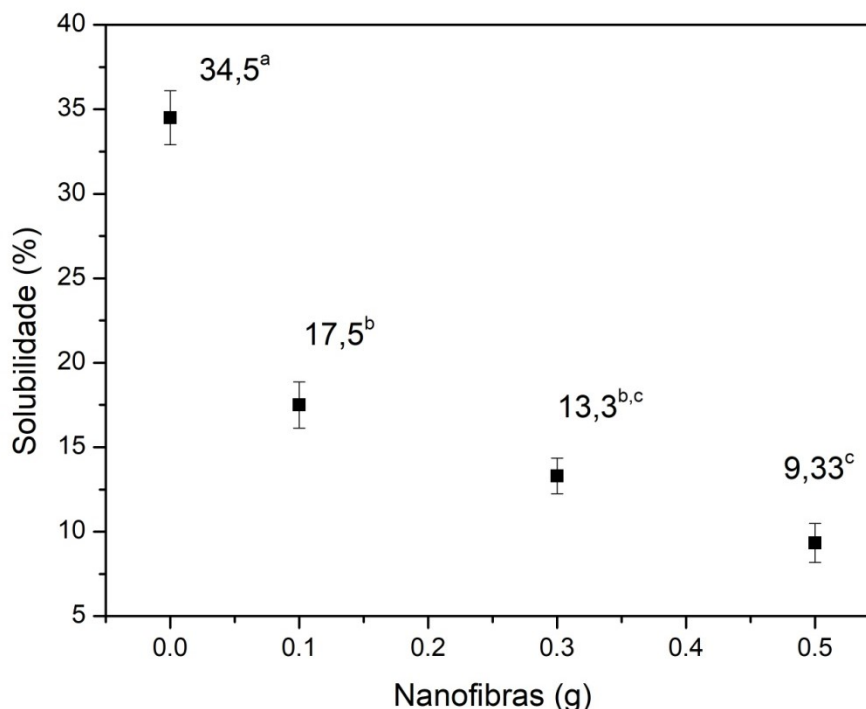
As superfícies de resposta (FIGURA 19) revelaram uma tendência no aumento da solubilidade em água com o aumento das concentrações de amido e glicerol. Isso é esperado devido à composição química do amido, que tende a se ligar com os grupos hidroxila da água e ao fato do plastificante aumentar a afinidade da matriz pela água (PELISSARI et al., 2017). Entretanto, maiores concentrações de nanofibras produziram filmes menos solúveis. O mesmo comportamento foi relatado por outros autores (GUIMARÃES JR. et al., 2015; PELISSARI et al., 2017; MA et al., 2017) e também pode ser atribuído ao tamanho nanométrico das fibras, que fortalece as ligações de hidrogênio, torna a matriz coesa e reduz a presença de poros e fissuras, dificultando a passagem da água.

FIGURA 19 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E GLICEROL (a), AMIDO E NANOFIBRAS (b), GLICEROL E NANOFIBRAS (c)



Quando comparados ao filmes controle, as formulações F13, F15 e F14, que possuem a mesma quantidade de amido e glicerol (4,5 g amido; 1,5 glicerol) e quantidades crescentes de nanofibras (0,1 g, 0,3 g e 0,5 g), apresentaram redução de 49,3, 61,4 e 72,9% na solubilidade, respectivamente (FIGURA 20), indicando que a incorporação de nanofibras de celulose de rami ao amido de mandioca plastificado resultou em uma matriz bastante coesa. O Teste de Tukey confirma a diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre a solubilidade dos filmes com reforço e do filme controle.

FIGURA 20 - SOLUBILIDADE DE FILMES DE AMIDO (4,5 g) E GLICEROL (1,5 g) REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS



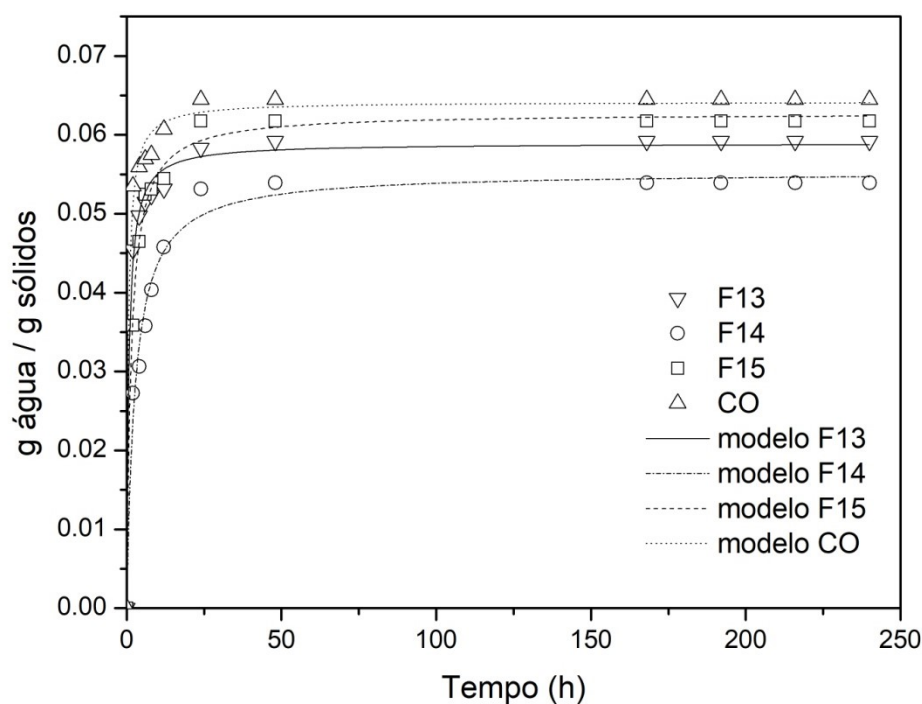
Os valores de solubilidade em água dos filmes produzidos (TABELA 7) são, em geral, similares àqueles obtidos no estudo de Guimarães Jr. e colaboradores (2015) em nanocompósitos à base de amido de mandioca modificado reforçados com nanofibras de bambu (17,33 a 30,08%) e àqueles obtidos por Pelissari e colaboradores (2017) no estudo de filmes de amido reforçados com nanofibras da casca de banana. Entretanto, os valores de solubilidade para os filmes reforçados com rami são menores do que aqueles obtidos em filmes reforçados com nanofibras do resíduo de batata doce, que variaram de 35 a 50% (MA, 2017).

#### 4.9 CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA

As curvas de sorção de umidade do filme controle e dos filmes reforçados com diferentes concentrações de nanofibras, nas umidades relativas selecionadas, estão apresentadas nas FIGURAS 21, 22 e 23. Nelas, é possível diferenciar duas zonas de cinética de sorção: uma mais rápida, com maior ganho de água nos estágios iniciais (primeiras 24 h) e outra mais lenta,

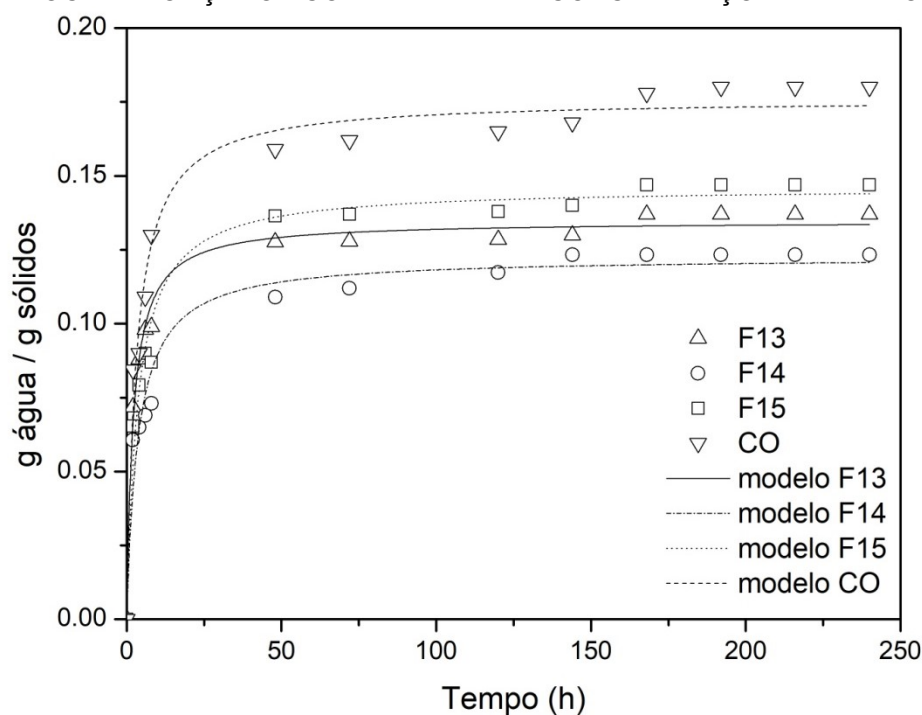
com menor quantidade de água sendo sorvida ao longo do tempo. Então, a umidade dos filmes atingiu um platô, indicando que eles entraram em equilíbrio com a umidade relativa do sistema. É possível observar, também, que o tempo necessário para se atingir a umidade de equilíbrio foi influenciado pela umidade relativa e pela concentração de nanofibras presentes nos filmes: de modo geral, os filmes armazenados a 90% U.R. necessitaram de maior tempo para atingir o equilíbrio e os filmes controle apresentaram uma tendência a adsorver mais água do que os reforçados com nanofibras, necessitando de maior tempo para se equilibrar com a umidade do sistema.

FIGURA 21 - CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA (58% U.R.) DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS



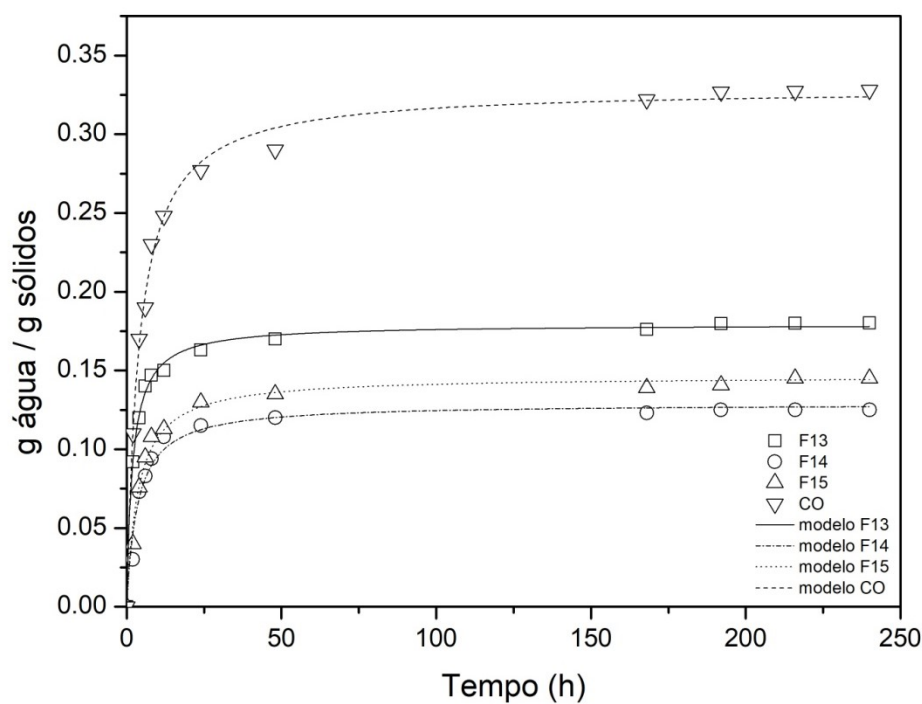
\*CO = sem nanofibras; F13 = 0,1 g nanofibras; F15 = 0,3 g nanofibras; F14 = 0,5 g nanofibras.

FIGURA 22 - CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA (75% U.R.) DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS



\*CO = sem nanofibras; F13 = 0,1 g nanofibras; F15 = 0,3 g nanofibras; F14 = 0,5 g nanofibras

FIGURA 23 - CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA (90% U.R.) DE FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NANOFIBRAS



\* CO = sem nanofibras; F13 = 0,1 g nanofibras; F15 = 0,3 g nanofibras; F14 = 0,5 g nanofibras.



A fim de se investigar melhor o comportamento de sorção de água dos filmes, os dados de umidade obtidos ao longo do tempo foram ajustados ao modelo de Peleg. Os valores dos parâmetros ( $k_1$  e  $k_2$ ), e do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos estão apresentados na TABELA 10. A constante  $k_1$  está relacionada à transferência de massa e quanto menor seu valor, maior a taxa inicial de adsorção de água. Já  $k_2$  é uma constante relacionada à capacidade máxima de adsorção de água e quanto menor seu valor, maior a capacidade (MALI et al., 2005).

TABELA 9 - VALORES DAS CONSTANTES ( $k_1$  E  $k_2$ ) E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO ( $R^2$ ) PARA AS EQUAÇÕES DAS CURVAS DE SORÇÃO (MODELO DE PELEG)<sup>a</sup> DOS FILMES REFORÇADOS COM NANOFIBRAS EM DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS (U.R.)

U.R.	FILMES	NANOFIBRAS	$k_1$	Erro padrão $k_1$	$k_2$	Erro padrão $k_2$	$R^2$
58%	CO	--	8,02	1,09	15,6	0,153	0,992
	F13	0,1 g	12,0	1,23	16,7	0,158	0,993
	F15	0,3 g	22,5	1,32	15,9	0,132	0,995
	F14	0,5 g	48,4	4,32	18,1	0,308	0,984
75%	CO	--	17,6	1,85	5,68	0,099	0,980
	F13	0,1 g	15,8	1,24	7,42	0,086	0,989
	F15	0,3 g	24,4	2,44	6,84	0,118	0,982
	F14	0,5 g	30,0	4,05	8,16	0,191	0,967
90%	CO	--	12,0	0,548	3,04	0,030	0,996
	F13	0,1 g	10,6	0,444	5,58	0,038	0,997
	F15	0,3 g	24,9	1,89	6,83	0,111	0,989
	F14	0,5 g	27,2	3,05	7,76	0,184	0,978

<sup>a</sup> $M(t) = M_0 + (t/k_1 + k_2t)$ ,  $k_1$  em h/(g água/g sólidos) e  $k_2$  em g sólidos/g água

Os valores de  $R^2$  próximos de 1 (TABELA 9) indicam a forte confiabilidade do modelo de Peleg em descrever o comportamento de sorção de água dos filmes produzidos. Ele tem sido amplamente utilizado para descrever processos de sorção em vários alimentos, especialmente amiláceos e oleosos (OTHMAN et al., 2017).

Já os valores das constantes  $k_1$  e  $k_2$  comprovam o efeito da adição de nanofibras de celulose de rami em alterar a sorção de água nos filmes. Na TABELA 9 é possível observar, de modo geral, um aumento nos valores de  $k_1$ , à medida que a concentração de nanofibras de rami aumenta. Isso indica que a velocidade de sorção de água dos filmes reforçados foi inferior à velocidade de sorção do filme controle em todas as umidades relativas. Quanto aos valores de  $k_2$ , também é possível observar um aumento em função do aumento da

quantidade de nanofibras. Isso indica uma diminuição na capacidade de absorção de água dos filmes reforçados em relação ao filme controle e pode ser comprovado pelos valores de umidade de equilíbrio, que foram maiores para o controle em todas as umidades relativas: em 58% U.R., o filme controle apresentou 6,45% de umidade no equilíbrio e os filmes reforçados apresentaram, em média, 5,83%; em 75% U.R., o filme controle apresentou 18,0% de umidade, enquanto que os filmes contendo nanofibras, 13,6%; em 90% U.R., a umidade de equilíbrio do controle foi 32,8%, enquanto que os filmes reforçados apresentaram, em média, 15,0%. Isso indica que a diferença entre a quantidade de água absorvida pelo controle e pelos filmes contendo nanofibras, no equilíbrio, também aumentou em função do aumento da umidade relativa do sistema. Esses resultados também foram relatados por Kaushik e colaboradores (2010) no estudo do comportamento de absorção de água de nanocompósitos contendo nanofibras de palha de trigo a 25°C e 75% U.R.

A diminuição da velocidade e da capacidade de sorção de água dos filmes, ocasionada pela adição das nanofibras de celulose de rami, relaciona-se aos resultados apresentados anteriormente para a permeabilidade ao vapor de água: a presença das nanofibras leva à formação de fortes interações de hidrogênio com o amido, que tendem a estabilizar a matriz, quando submetida à ambientes com alta umidade, diminuindo sua hidrofiliidade. Entretanto, Kaushik e colaboradores (2010) relatam que as nanofibras não podem ser adicionadas indefinidamente à matriz, no intuito de diminuir sua afinidade pela água. Isso porque, quando presente em quantidade superior a 10%, as fibras tendem a se aglomerar, reduzindo a homogeneidade e coesão dos filmes. Assim, podem ser formados caminhos preferenciais para a água, que prejudicam as propriedades de barreira, aumentando a difusividade e a umidade no equilíbrio.

#### 4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

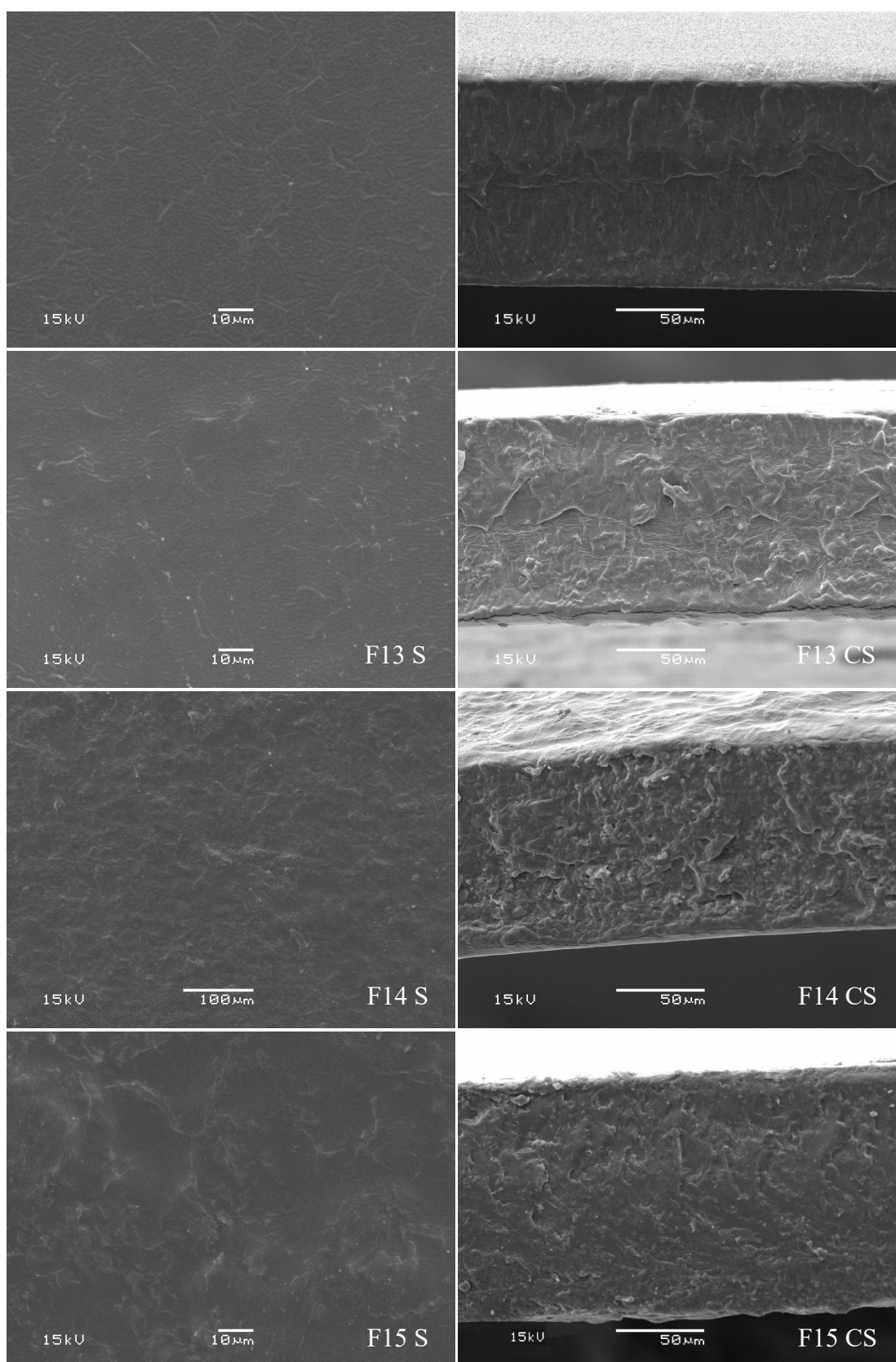
Análises de MEV foram realizadas a fim de investigar a homogeneidade dos filmes compósitos, bem como a presença de fissuras ou rachaduras. Essa análise tem sido utilizada por outros autores como uma

ferramenta que possibilita correlacionar as propriedades dos filmes à sua estrutura morfológica. Assim, foram obtidas micrografias da superfície (S) e da seção transversal (CS) do filme controle e dos filmes reforçados com diferentes quantidades de nanofibras (F13, F15 e F14). Elas estão apresentadas na FIGURA 24.

As micrografias do filme controle apresentaram uma superfície contínua e coesa, sem separação de fases. Isso demonstra uma boa interação entre o amido de mandioca e o glicerol e tem sido observada em estudos anteriores, devido à grande quantidade de ligações de hidrogênio em ambos os polímeros (VERSINO; GARCÍA, 2014; SANTANA et al., 2017).

Quando comparada ao controle, a incorporação de nanofibras de celulose alterou consideravelmente a microestrutura dos filmes, tornando as superfícies mais rugosas e as seções transversais mais heterogêneas. Resultados similares foram relatados em estudos de nanocompósitos de amido de banana e nanofibras de celulose e o aumento na aspereza foi atribuído ao pequeno tamanho das partículas, que possibilitam um maior número de nanofibras de celulose por unidade de área (PELLISSARI et al., 2017). Entretanto, não foram observadas descontinuidades, rachaduras, bolhas ou aglomerados em nenhuma das amostras e os filmes se mostraram compactos. Esse resultado se relaciona fortemente àqueles obtidos pela adição de nanofibras apresentados anteriormente (aumento da resistência à tração, diminuição da permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e sorção de umidade), pois sugere que as nanofibras estavam dispersas uniformemente e indica uma boa compatibilidade entre o reforço de celulose e a matriz de amido. Dessa forma, tem-se um aumento da resistência mecânica e da resistência à água, consistente ao que foi observado.

FIGURA 24 - MEV DAS SUPERFÍCIES (S; 1000x) E DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (CS; 500x) DO FILME CONTROLE (CO; 4,5 g AMIDO, 1,5 g GLICEROL) E DOS FILMES REFORÇADOS COM 0,1 g NANOFIBRAS (F13); 0,3 g NANOFIBRAS (F15) E 0,5 g NANOFIBRAS (F14)



#### 4.11 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para o filme controle e para os filmes F13, F14 e F15, reforçados com diferentes quantidades de nanofibras de celulose de rami (0,1 g, 0,3 g e 0,5 g, respectivamente), a fim de se comparar os tipos de interações que ocorrem na estrutura dos filmes. Os espectros obtidos são apresentados na FIGURA 25.

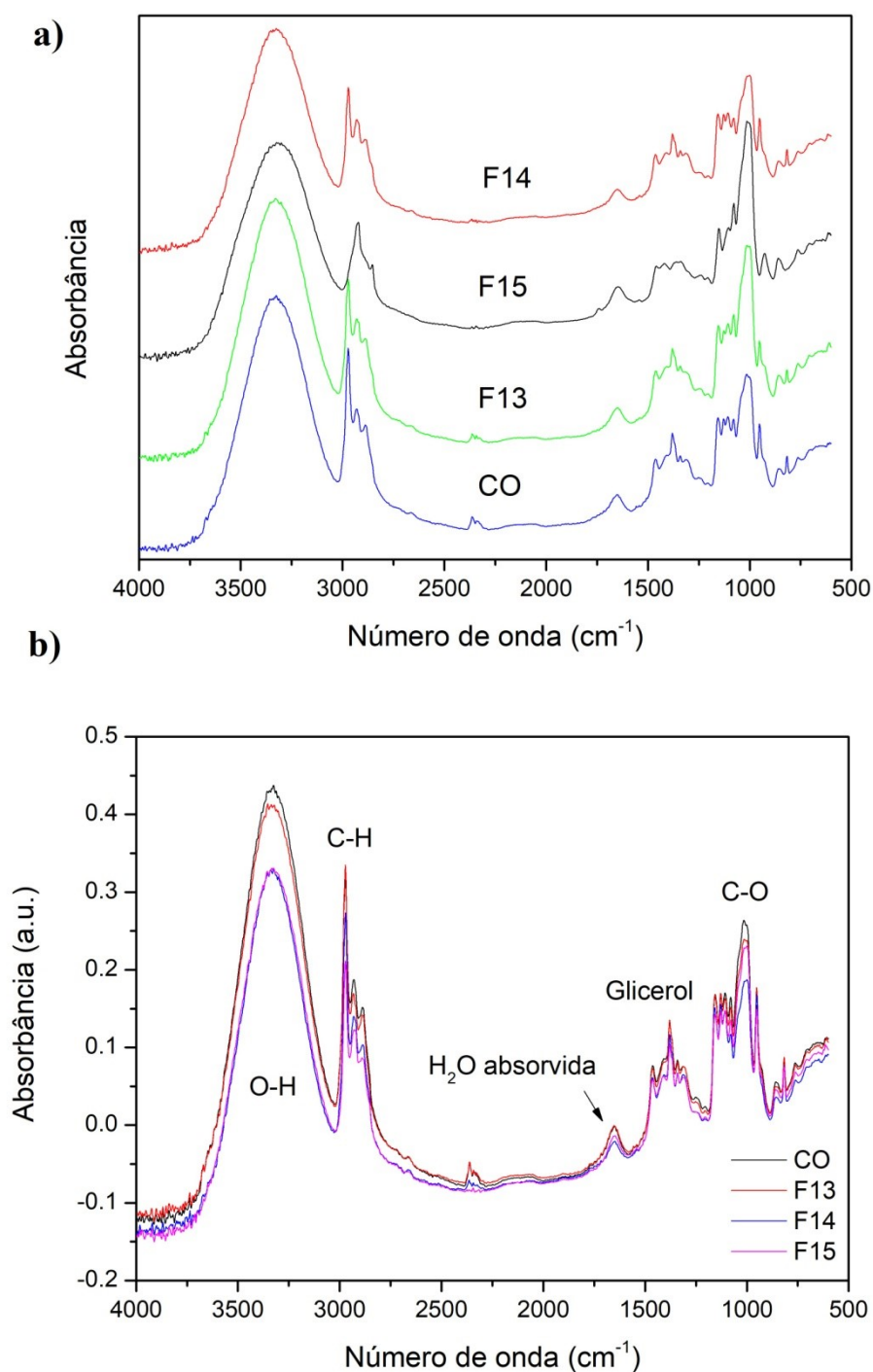
É possível observar que o filme controle e os filmes reforçados com nanofibras apresentaram espectros bastante semelhantes (FIGURA 25-A). Isso pode ser atribuído à similaridade química entre o amido e a celulose e também à quantidade relativamente pequena de nanofibras presente na matriz. O mesmo comportamento foi relatado no trabalho de Pelissari e colaboradores (2017).

Os quatro filmes analisados apresentaram bandas características: a) a ampla banda de absorção observada entre 3580 e 3010  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento dos grupos -OH; b) o pico entre 3010 e 2844  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento do grupo C-H dos aldeídos presentes na matriz polimérica; c) o pico observado na banda entre 1560 e 1690  $\text{cm}^{-1}$  está associado à absorção de água pelas moléculas de amido; d) o pico em 1380  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído às moléculas de glicerol; e) o pico em 999  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento de C-O no amido (FIGURA 25-B). Esses espectros estão de acordo com aqueles relatados por Karimi e colaboradores (2014) e Martins (2017).

Os picos atribuídos aos grupos -OH (3580 a 3010  $\text{cm}^{-1}$ ) dos filmes reforçados com nanofibras de rami tiveram sua intensidade reduzida em relação ao filme controle, alterando o espectro na região (FIGURA 25-B). Segundo Karimi e colaboradores (2014), essa redução na intensidade do pico, à medida que o conteúdo de fibras aumenta, indica que ligações de hidrogênio entre moléculas de amido foram parcialmente destruídas. Essas ligações foram rompidas para que novas ligações entre as moléculas de amido e as nanofibras de celulose fossem formadas, provavelmente, estabilizando a matriz e tornando-a menos hidrofílica, já que a afinidade da celulose por água é menor que a do amido. Essa hipótese se relaciona de forma coerente aos resultados obtidos, no que se refere à diminuição da permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e sorção de umidade.

A redução da intensidade dos picos na faixa dos grupos -OH também se relaciona ao aumento da resistência dos filmes observado neste estudo, já que indica a formação de uma forte rede de ligações de hidrogênio entre o amido e as nanofibras de celulose, tornando a matriz bastante coesa e, portanto, mais resistente.

FIGURA 25 - ESPECTROS FTIR DO FILME CONTROLE (CO) E FILMES REFORÇADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE NANOFIBRAS (F13 = 0,1 g; F15 = 0,3 g; F14 = 0,5 g)



#### 4.12 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada a fim de se obter informações sobre a estabilidade térmica dos filmes reforçados com diferentes quantidades de nanofibras (F13, F15, F14) e do filme controle. As curvas de TGA e DTG (FIGURAS 26 e 27) revelam o comportamento do material quando aquecido e indicam que tanto o controle quanto os compósitos apresentaram as mesmas tendências durante a decomposição. As temperaturas de degradação e o percentual de perda de massa no evento são mostradas na TABELA 10.

FIGURA 26 - CURVAS DE TGA DO FILME CONTROLE (CO; 4,5 g AMIDO, 1,5 g GLICEROL) E FILMES REFORÇADOS COM 0,1 g NANOFIBRAS (F13); 0,3 g NANOFIBRAS (F15) E 0,5 g NANOFIBRAS (F14).

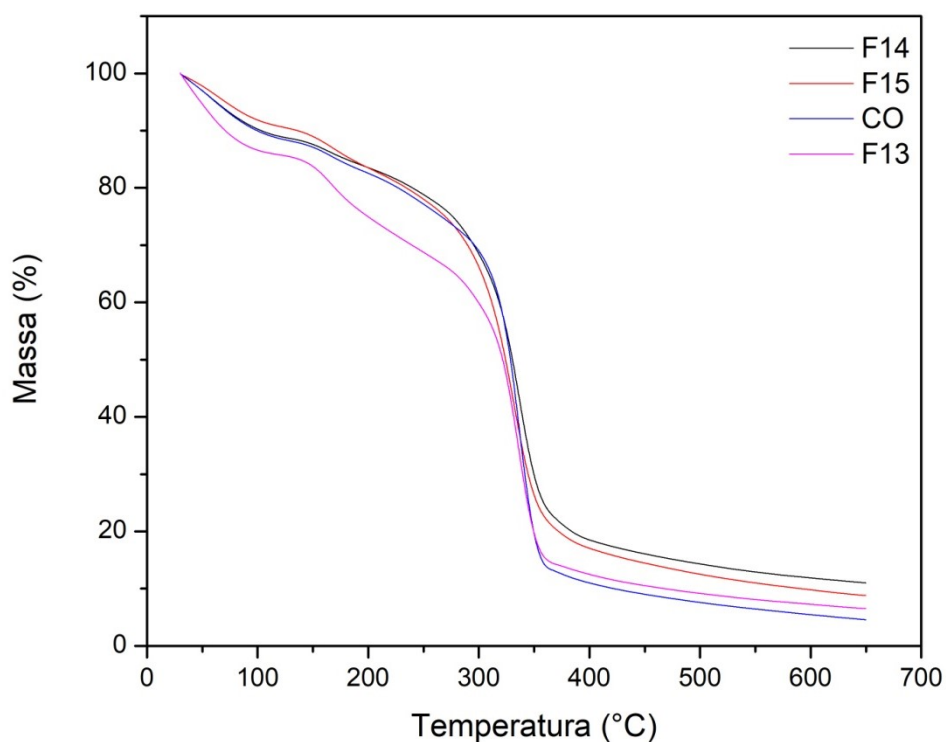
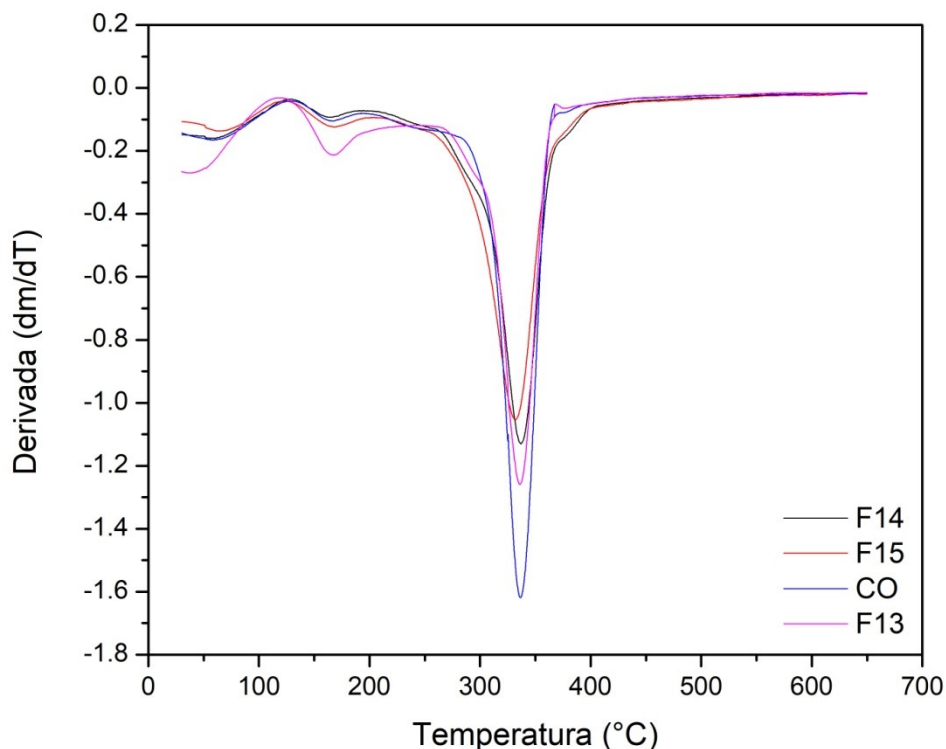


FIGURA 27 - CURVAS DTG DO FILME CONTROLE (CO; 4,5 g AMIDO, 1,5 g GLICEROL) E FILMES REFORÇADOS COM 0,1 g NANOFIBRAS (F13); 0,3 g NANOFIBRAS (F15) E 0,5 g NANOFIBRAS (F14).



Um primeiro estágio de decomposição esteve presente em todos os filmes na faixa de temperatura entre 100 e 150 °C. Na literatura, esse pequeno evento térmico está associado à perda de água (SANTOS et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2009; KARGARZADEH; JOHAR; AHMAD, 2017) e poderia ser evitado por meio da secagem dos filmes previamente à análise. Desconsiderando-se esse evento, a degradação dos componentes dos filmes com reforço ocorreu entre 250,3 e 400 °C (TABELA 10) em um único estágio, o que indica uma boa interação entre o amido de mandioca, o glicerol e as nanofibras de celulose de rami. Filmes à base de amido reforçados com nanocelulose de coco verde também apresentaram decomposição térmica em apenas um estágio e em uma faixa de temperatura (330 a 380 °C) similar (MACHADO et al., 2014).

Quando comparada ao filme controle, a adição de nanofibras provocou uma redução de cerca de 11% na temperatura inicial de degradação (TABELA 10). Isso sugere que a estabilidade térmica dos filmes diminuiu, como resultado do aumento da concentração de nanofibras de celulose. O mesmo foi observado em estudos de filmes à base de amido reforçados com nanofibras



de sisal e atribuído à diminuição na flexibilidade das cadeias de amilopectina, quando na presença de celulose cristalina (SANTANA et al., 2017). Outros autores relatam que o método de preparação das nanofibras, que envolve uma etapa de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, permite a formação de grupos carregados negativamente que comprometem a termo-estabilidade das nanopartículas e, portanto, dos nanocompósitos (DUFRESNE; CASTAÑO, 2017).

TABELA 10 - TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO E PERCENTUAL DE PERDA DE MASSA NO EVENTO

FILME	T <sub>ONSET</sub> (°C)	T <sub>PICO</sub> (°C)	T <sub>OFFSET</sub> (°C)	PERDA DE MASSA (%)
CO	279,5	335,2	364,2	95,4
F13	261,6	333,8	365,3	93,5
F14	253,2	335,2	400,0	89,0
F15	250,3	329,3	365,0	91,2

\*Tonset = início da degradação; Tpico = taxa máxima de degradação; Toffset = final da degradação; CO = 4,5 g amido, 1,5 g glicerol; F13, F15 and F14 = filmes reforçados com 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g de nanofibras, respectivamente.

Observou-se, também, que a adição de nanofibras provocou uma pequena redução na perda de massa dos filmes durante o evento (TABELA 10), possivelmente devido à sua forte de interação com a matriz de amido.

## 5 CONCLUSÕES

A matriz polimérica estudada, composta por amido de mandioca, glicerol e nanofibras de rami, permitiu a elaboração de todos os filmes propostos pelo planejamento experimental, com diferentes proporções de cada componente. Os filmes produzidos apresentaram-se contínuos, visualmente homogêneos, com boa maleabilidade e não foram observadas partículas insolúveis, bolhas ou rachaduras.

As análises de caracterização dos compósitos reforçados com nanofibras indicaram filmes com pequenas diferenças de espessura, propriedades mecânicas adequadas e resistência à tração aumentada em até 207,9% em relação ao filme controle. Eles apresentaram, também, certa opacidade e tendência à cor amarelada. Quanto às propriedades de barreira, os filmes apresentaram valores de permeabilidade ao vapor de água e de solubilidade reduzidos em até 52,9% e 72,9%, respectivamente, em relação ao filme controle.

O Delineamento Composto Central Rotacionado utilizado neste trabalho mostrou-se uma ferramenta útil para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Os resultados estatísticos apontaram que as concentrações de amido de mandioca, glicerol, nanofibras de celulose e as interações entre elas afetaram significativamente as propriedades de alongação e tensão, espessura, opacidade, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade. A concentração de nanofibras de celulose, em especial, apresentou um efeito positivo sobre as propriedades mecânicas e de barreira, aumentando a resistência à tração dos filmes e diminuindo a permeabilidade e solubilidade em água.

Os modelos matemáticos obtidos para cada resposta estudada apresentaram ajustes confiáveis e satisfatórios, com valores de  $R^2$  entre 0,806 e 0,926, com exceção do modelo para diferença de cor, que não apresentou efeitos preditivos. As equações obtidas para espessura, alongação, resistência à tração, opacidade, PVA e solubilidade possibilitam a produção e otimização de filmes biodegradáveis com características específicas desejadas, dentro da faixa de concentração estudada, e podem indicar direções promissoras para o desenvolvimento de novas formulações.

A adição de nanofibras de celulose à matriz de amido e glicerol alterou a cinética de sorção de água dos filmes, provocando diminuição em sua velocidade e capacidade de sorção, quando comparados ao filme controle. A umidade de equilíbrio dos filmes reforçados foi reduzida em cerca de 9,61% para o sistema de 32% U.R. 24,4% para o sistema de 58% U.R. e em 54,3% para 90% U.R.

Quanto às características morfológicas, a incorporação de nanofibras de celulose alterou a microestrutura dos filmes, tornando as superfícies mais rugosas e as seções transversais mais heterogêneas. Entretanto, não foram observadas descontinuidades e os filmes mostraram-se compactos, o que refletiu no aumento da resistência mecânica e da resistência à água.

A adição de nanofibras também alterou a interação química entre os componentes do filme, destruindo ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido e formando novas ligações com a matriz, estabilizando-a e diminuindo sua interação com a água.

O comportamento térmico dos filmes também foi alterado pela adição das nanofibras, levando à diminuição da temperatura de degradação, e também à diminuição da perda de massa ao fim do evento térmico. A degradação em um único estágio confirmou a boa interação entre a matriz de amido e as nanofibras.

Os filmes desenvolvidos neste trabalho, com propriedades de resistência e de barreira melhoradas, justificam o uso das nanofibras de rami para reforço de filmes à base de amido e sugerem que os filmes tem potencial para serem aplicados na embalagem de alimentos, reduzindo o acúmulo de plásticos sintéticos não biodegradáveis na natureza.

## REFERÊNCIAS

- ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H. KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 56-60, 2011.
- ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filmes formados por blenda de celulose bacteriana e fécula de batata. **Polímeros**, v. 23, n.4, p. 538-546, 2013.
- ANGELINI, L. G.; LAZZERI, A.; LEVITA, G., FONTANELLI, D.; BOZZI, C. Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 11, p. 145-161, 2000.
- ANSORENA, M. R.; ZUBELDIA, F.; MARCOVICH, N. E. Active wheat glúten films obtained by thermoplastic processing. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 47-54, 2016.
- ARAUJO-FARRO, P. C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 839-848, 2010.
- ASHOGBON, A. O.; AKINTAYO, E. T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: a review. **Starch**, v. 66, n. 1-2, p. 41-57, 2014.
- ASTM D6400-12. "Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. DOI: 10.1520/D6400-12. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D6400.htm>>. Acesso em 20.03.2018.
- ASTM Standard D882. "Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. DOI: 10.1520/D0882-12. Disponível em: <<https://compass.astm.org>>. Acesso em 08.09.2017.
- ASTM Standard E96/E96M. "Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. DOI: 10.1520/E0096\_E0096M-16. Disponível em: <<https://compass.astm.org>>. Acesso em 17.07.2017.
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348-356, 2017.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil com reforço. **Polímeros**, vol. 21, n. 4, p. 271-279, 2011.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC - Livros técnicos e Científicos Editora S.A., 2008.

CAMPOS, A.; NETO, A. R. S.; RODRIGUES, V. B.; LUCHESI, B. R.; MOREIRA, F. K. V.; CORREA, A. C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Bionanocomposites produced from cassava starch and oil palm mesocarp cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 330-336, 2017.

CARPINÉ, D.; DAGOSTIN, J. L. A.; ANDRADE, E. F.; BERTAN, L. C.; MAFRA, M. R. Effect of the natural surfactant *Yucca schidigera* extract on the properties of biodegradable emulsified films produced from soy protein isolate and coconut oil. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 364-371, 2016.

CARPINÉ, D. **Desenvolvimento e caracterização de filme emulsionado biodegradável produzido a partir de proteína isolada de soja, óleo de coco e surfactantes naturais**. Curitiba, 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2015.

CASTRO, J. E. G.; MOREIRA, C. A. L. Aspectos econômicos e sociais da cadeia produtiva da mandioca no Brasil. **Revista Científica FACPED - Faculdade Padre Dourado**, v. 2, n. 2, 2016.

CAVARARO, R. Produção agrícola municipal - Culturas temporárias e permanentes. Rio de Janeiro: IBGE, v.40, p. 1-102, 2013.

DAUDT, R. M.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WILLIAMS, T.; WOOD, D. F.; KULKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 279-287, 2016.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DHALL, R. K. Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 53, n. 5, p. 435-450, 2013.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. Florianópolis, 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.

DUFRESNE, A.; CASTAÑO, J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: A review. **Starch**, v. 69, 1500307, 2017.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch**, v. 69, p. 1500366 (1-11), 2017.

EMBUSCADO, M. E.; HUBER, K. C. **Edible Films and Coatings for Food Applications**. New York: Springer, 2009.

ESMAEILI, A.; FAZEL, M. E. Optimization and preparation of methylcellulose edible film combined with *Ferulago angulata* essential oil (FEO) nanocapsules for food packaging applications. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 31, p. 341-349, 2016.

FAHMA, F.; SUGIARTO; SUNARTI, T. C.; INDRIYANI, S. M.; LISDAYANA, N. Thermoplastic cassava starch-PVA composite films with cellulose nanofibers from oil palm fruit bunches as reinforcement agent. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, 2017.

FAHS, A.; BROGLY, M.; BISTAC, S.; SCHMITT, M. Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) formulated films: Relevance to adhesion and friction surface properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 105-114, 2010.

FAKHOURI, F. M.; CASARI, A. C. A.; MARIANO, M.; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I.; SOLDI, V.; MARTELLI, S. M. Effect of a gelatin-based edible coating containing cellulose nanocrystals (CNC) on the quality and nutrient retention of fresh strawberries during storage. **Materials Science and Engineering**, v. 64, 2014.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

FRÁGUAS, R. M.; SIMÃO, A. A.; FARIA, P. V.; QUEIROZ, E. R.; JUNIOR, E. N. O.; ABREU, C. M. P. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros**, v. 25, n. especial, p. 48-53, 2015.

GUIMARÃES JR, M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72-83, 2015.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008.

HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 950-956, 2013.

HONG, J.; ZENG, X.-A.; BRENNAN, C. S.; BRENNAN, M.; HAN, Z. Recent advances in techniques for starch esters and the applications: a review. **Foods**, v. 5, n. 3, p. 50, 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>>. Acesso em 15.05.2017.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. F.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and biodegradable starch films: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 2058-2076, 2012.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, ISHAK. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 147-155, 2017.

KARIMI, S.; DUFRESNE, A.; TAHIR, P. MD.; KARIMI, A.; ABDULKHANI, A. Biodegradable starch-based composites: effect of micro and nanoreinforcements on composite properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 4513-4521, 2014.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 337-345, 2010.

KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; DUSSAULAT, D.; SHARMIN, N.; LACROIX, M. Mechanical, barrier, and interfacial properties of biodegradable composite films made of methylcellulose and poly(caprolactone). **Journal of Applied Polymer**, v. 123, p. 1690-1697, 2012.

KIPRIOTIS, E.; HEPING, X.; VAFEIADAKIS, T.; KIPRIOTI, M.; ALEXOPOULOU, E. Ramie and kenaf as feed crops. **Industrial Crops and Products**, v. 68, p. 126-130, 2015.

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; GUO, T.; DENG, J.; LIU, X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 318-326, 2017.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificado com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MAHECHA, M. M. A.; BLÁCIDO, D. R. T.; MENEGALLI, F. C. Filmes biodegradáveis: incorporação de microfibras e nanofibras de celulose obtidas de fontes vegetais. **Revista Especializada en Ingenieria de Procesos en Alimentos y Biomateriales**, v. 5, 2011.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MALI, S.; KARAM, L. B.; RAMOS, L. P.; GROSSMANN, M. V. E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 25, p. 7720-7725, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

<sup>a</sup>MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1335-1347, 2013.

<sup>b</sup>MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; IMMANUEL, V. P. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 159-168, 2013.

MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of  $\alpha$ -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 220-227, 2012.

MARTINS, M. P. **Desenvolvimento e caracterização de filme de fécula de mandioca (*Manihot esculenta*) reforçado com nanocelulose extraída de resíduo de pupunha (*Bactris gasipaes Kunth*)**. Curitiba, 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2017.

MATTA JR, M. D.; SARMENTO, S. B. S.; OLIVEIRA, L. M.; ZOCCHI, S. S. Mechanical properties of pea starch films associated with xanthan gum and glycerol. **Starch**, v. 63, p. 274-282, 2011.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.

MOLINA, F. M. P. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido e farinha de banana reforçados com nanofibras de celulose**. Campinas, 209 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

MONTERO, B.; RICO, M.; RODRIGUEZ-LLAMARES, S.; BARRAL, L.; BOUZA, R. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094-1104, 2017.



MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. Florianópolis, 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009.

MORENO, O.; GIL, A.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Active starch-gelatin films for shelf-life extension of marinated salmon. **LWT-Food Science and Technology**, v. 84, p. 189-195, 2017.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches: a review. **Starch**, v. 54, p. 559-592, 2002.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MULLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. Londrina, 175 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2007.

NANDANE, A. S.; JAIN, R. Study of mechanical properties of soy protein based edible film as affected by its composition and process parameters by using RSM. **Journal of Food Science Technology**, v. 52, n. 6, p.3645-3650, 2015.

NASRI-NASRABADI, B.; BEHZAD, T., BAGHERI, R. Preparation and characterization of cellulose nanofiber reinforced thermoplastic starch composites. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 2, p. 347-354, 2014.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HAQ, M. A.; HASNAIN, A. Biodegradable film from mango kernel starch: effect of plasticizers on physical, barrier, and mechanical properties. **Starch**, v. 68, p. 919-928, 2016.

OLIVEIRA, A. L. M. Composição química do rami (*Boehmeria nivea*, gaud.) submetido à adubação orgânica e a diferentes intervalos de cortes. **Revista da FZVA**, v. 14, n. 1, p. 53-68, 2007.

OLIVEIRA, S. P. L. F.; BERTAN, L. C.; RENSIS, C. M. V. B.; BILCK, A. P.; VIANNA, P. C. B. Whey protein-based films incorporated with orégano essential oil. **Polímeros**, v. 27, n. 2, p. 158-164, 2017.

ORUE, A.; CORCUERA, M. A.; PEÑA, C.; ECEIZA, A.; ARBELAIZ, A. Bionanocomposites based on thermoplastic starch and cellulose nanofibers. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 29, n. 6, p. 817-832, 2016.

OSORIO, F. A.; MOLINA, P.; MATIACEVICH, S.; ENRIONE, J.; SKURTYS. Characteristics of hydroxy propyl mehtyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 287-293, 2011.

OTHMAN, S. H.; EDWAL, S. A. M.; RISYON, N. P.; BASHA, R. K.; TALIB, R. A. Water sorption and water permeability properties of edible film made from potato peel waste. **Food Science and Technology**, v. 37, p. 63-70, 2017.

PELISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. Londrina, 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2009.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 681-690, 2013.

PELISSARI, F. M.; ANDRADRE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154-167, 2017.

PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 262-267, 2012.

PUSHPADASS, H. A.; BHANDARI, P.; HANNA, M. A. Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1082-1089, 2010.

RHIM, J.W.; WANG, L. F. Preparation and characterization of carrageenan-based nanocomposite films reinforced with clay and silver nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p. 174-181, 2014.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. Erechim, 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - URI, Rio Grande do Sul, 2006.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja**. Seropédica, 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

<sup>a</sup>SABERI, B.; VUONG, Q. V.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Mechanical and physical properties of pea starch edible films in the presence of glycerol. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, p. 1339-1351, 2016.

<sup>b</sup>SABERI, B.; VUONG, Q. V.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Water sorption isotherm of pea starch edible films and prediction models. **Foods**, v. 5, n. 1, 2016.

SANTANA, J. S.; ROSÁRIO, J. M.; POLA, C. C.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S. Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 44637 (1-9), 2017.

SANTANA, M. C. C. B.; MACHADO, B. A. S.; SILVA, T. N. S.; NUNES, I. L.; DRUZIAN. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. **Ciência Rural**, v. 43, n. 3, p. 544-550, 2013.

SANTOS, C. D. M.; PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; FACCIN, D. J. L.; FLÔRES, S. H.; CARDOZO, N. S. M. Biobased polymer films from avocado oil extraction residue: Production and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43957 (1-9), 2016.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*). **Polymers**, v. 7, p. 1106-1124, 2015.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. Florianópolis, 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2012.

SEAB - Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. Análise da Conjuntura Agropecuária Mandioca - Safra 2015/16. Disponível em <[www.agricultura.pr.gov.br](http://www.agricultura.pr.gov.br)>. Acesso em 15.05.2017.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMAN, M. V. E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SILVA, J. B. A.; NASCIMENTO, T.; COSTA, L. A. S.; PEREIRA, F. V.; MACHADO, B. A.; GOMES, G. V. P.; ASSIS, D. J.; DRUZIAN, J. I. Effect of source and interaction with nanocellulose cassava starch, glycerol and the properties of films bionanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 200-207, 2015.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOARES, I. M. **Produção e caracterização de compósitos de matriz epóxi reforçada com fibra de rami para fins de reforço estrutural**. Uberlândia, 60 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2012.

SONI, A.; KANDEEPAN, G.; MENDIRATTA, S. K.; SHUKLA, V.; KUMAR, A. Development and characterization of essential oils incorporated carrageenan

based edible film for packaging of chicken patties. **Nutrition & Food Science**, v. 46, n. 1, 2016.

SOUZA, A. C. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável ativa a base de fécula de mandioca e agentes antimicrobianos naturais**. São Paulo, 136 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 262-267, 2012.

SOUZA, L. K. **Produção e caracterização mecânica de compósitos de resina poliuretana à base de óleo de mamona e fibras de rami, sisal e bucha vegetal**. Uberlândia, 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2013.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Gelatinização e extrusão de amido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

TEIXEIRA, E. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 422-431, 2009.

THAKUR, R.; SABERI, B.; PRISTIJONO, P.; STATHOPOULOS, C. E.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; BOWYER, M.; VUONG, Q. V. Use of response surface methodology (RSM) to optimize pea starch-chitosan novel edible film formulation. **Journal of Food Science Technology**, v. 54, n. 8, p. 2270-2778, 2017.

THAMMAHIWES, S.; RIYAJAN, S.; KAEWTATIP, K. Preparation and properties of wheat glúten based bioplastics with fish scale. **Journal of Cereal Science**, v. 75, p. 186-191, 2017.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.

TONG, Q.; XIAO, Q.; LIM, L. T. Effects of glycerol, sorbitol, xylitol and fructose plasticisers on mechanical and moisture barrier properties of pullulan-alginate-carboxymethylcellulose blend films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 4, p. 870-878, 2013.

TURBIANI, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. G. Propriedades mecânicas e de barreira de filmes de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio e/ou cloreto de cálcio. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 2, p. 82-90, 2011.

ULLAH, S.; LIU, L.; ANWAR, S.; TUO, X.; KHAN, S.; WANG, B.; PENG, D. Effects of fertilization on ramie (*Boehmeria nivea* L.) growth, yield and fiber quality. **Sustainability**, v. 8, n. 9, p. 887, 2016.

VARGAS, C. G.; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. Comparative study on the properties of films based on red rice (*Oryza glaberrima*) flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 96-106, 2017.

VERSINO, F.; GARCÍA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 305-314, 2014.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Botucatu, 198 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São Paulo, 2003.

VILLADIEGO, A. M. D.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J.; PUSCHMANN, R.; MINIM, V. P. R.; CRUZ, R. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 52, n. 300, p. 221-244, 2005.

WIHODO, M.; MORARU, C. I. Effect of pulsed light treatment on the functional properties of casein films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, p. 837-844, 2015.

XIE, C.; GONG, W.; YAN, L.; ZHU, Z.; HU, Z.; PENG, Y. Biodegradation of ramie stalk by *Flammulina velutipes*: mushroom production and substrate utilization. **AMB Express**, v. 7, n. 1, 2017.

XU, Y.; SCALES, A.; JORDAN, K.; KIM, C.; SISMOUR, E. Starch nanocomposite films incorporating grape pomace extract and cellulose nanocrystal. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 44438 (1-9), 2017.

YOSHIDA, C. M. P.; ANTUNES, A. J. Aplicação de filmes protéicos à base de soro de leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 420-430, 2009.

ZINOVIADOU, K. G.; KOUTSOUMANIS, K. P.; BILIADERIS, C. G. Physico-chemical properties of whey protein isolate films containing oregano oil and their antimicrobial action against spoilage flora of fresh beef. **Meat Science**, v. 82, p. 338-345, 2009.